SÉRIE A, N° 1091
N° D'ORDRE : 1114

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

PAR

HAUTFENNE Albert

1re THÈSE. – « Contribution à l'étude de la préparation et des propriétés chimiques de l'hydroperoxyde dérivé de l'oléate de méthyle. »

2e THÈSE. – PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

« Les bases de l'analyse radiochimique. »

Soutenues le 21 décembre 1964 devant la Commission d'examen.

MM. WIEMANN Président.
BRUSSET, PAQUOT } Examinateurs.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550011_0059

SÉRIE A, N° 1091
N° D'ORDRE : 1114

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

PAR

HAUTFENNE Albert

1re THÈSE. – « Contribution à l'étude de la préparation et des propriétés chimiques de l'hydroperoxyde dérivé de l'oléate de méthyle. »

2e THÈSE. – PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

« Les bases de l'analyse radiochimique. »

Soutenues le 21 décembre 1964 devant la Commission d'examen.

MM. WIEMANN Président.
BRUSSET, PAQUOT } Examinateurs.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

(Janvier 1964)

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- P R O F E S S E U R S -

Doyen ...M. ZAMANSKY.

G. JULLIA	T Analyse supérieure & algèbre supérieure	CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	CUVILLIER	T Micropaléontologie
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	JUNG	T Géologie
PREVOST	T Chimie organique	TRILLAT	T Miscroscopie et diffraction électro.
WYART	T Minérolo & Cristal.	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
TEISSIER	T Zoologie	JACQUINOT	T Spectroscopie & Phys. céleste (Orsay)
MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay)	VASSY	T Physique de l'Atmosph.
AUGER	T Physique quantique et relativité	DESTOUCHES	T Théorie Physiques
MONNIER	T Physiologie générale	AMIEL	T Chimie générale
PIVETEAU	T Paléontologie	HOCART	T Minéralo & Cristallo.
ROCARD	T Physique (ENS)	J.P. MATHIEU	T Physique Optique
CARTAN	T Mathématiques (ENS)	COUTEAUX	T Cytologie
LAFFITTE	T Chimie générale	MAY	T Zoologie (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
COULOMB	T Physique du globe	FELDMANN	T Biologie végét. marine
Melle COUSIN	T Biol. animale (SPCN)	GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	JOST	T Physiologie comparée
DRACH	T Zoologie	FORTET	T Calcul des Probabilité et Phys. mathémat.
KASTLER	T Physique ENS	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
EPHRUSSI	T Génétique	CHOUARD	T Physiologie végétale
RIVIERE	T Géol. SPCN & Sédinentologie (Orsay)	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)	BRELOT	T Calcul diff. & Intégr.
LUCAS R.	T Recherches Physiques	NORMANT	T Synthèse organique
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	BENARD	T Chimie minérale
ARNULF	T Optique appliquée	BUVAT	T Botanique (ENS)
MORAND	T Physique Enseignement	DUGUE	T Statistiques Mathém.
SOLEILLET	T Physique (FCB)	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides	ULRICH	T Physiol. Vég. Appliq.
PETIT	T Biologie maritime	MARECHAL	T Optique théor. & Appli.
QUENEY	T Météor. & dynamique atmosphérique	KIRRMANN	T Théories chimiques
GALLIEN	T Embryologie	CHADEFAUD	T Botanique
EICHHORN	T Botanique	Mle LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.
DE CUGNAC	T Biologie Vég.(SPCN)	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
Mle CAUCHOIS	T Chimie Physique	DEVILLERS	T Anatomie & Hist. Compar.
THELLIER	T Physique du globe	EHRESMANN	T Topologie Algébrique
L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay)	FRANCON	T Physique (SPCN)
GRIVET	T Radioélectricité (Ors)	GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol.
PONCIN	T Mécanique générale	GODEMENT	T Mathématiques (MGP)
DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres	PISOT	T Tech. Math. de la Phys.
QUELET	T Chimie organique	ROCH	T Géologie
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	SCHATZMANN	T Astrophysique
		TERMIER	T Géologie générale
		ZAMARSKY	T Mathématiques générales

LENNUIER	T Physique (MGP)	LUCAS G.	T Géologie
RIZET	T Génétique (Orsay)	ALLARD	T Chimie Physique
ROUTHIER	T Géologie appliquée	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay)
Mme TONNELAT	T Physique théorique	BRICARD	T Météor. et Physique de l'Atmosphère
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiol.
SOUCHAY	T Chimie générale	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
AIGRAIN	T Electrotechnique géné	M. JULIA	T Etudes des Moléculaires complexes
BRUSSET	T Chimie systematique	LENDER	T Biol. Animale SPCN-Ors
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies(Orsay)	MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments
Mme CHAIX	T Chimie biologique	Melle QUINTIN	T Electrochimie
Mme HUREL-PY	T Biologie végét. (PCB)	MONOD	T Chimie du métabolisme
PIAUX	T Chimie (MPC)	BENOIT	T Physiol. animale (Orsay)
BRUN	T Mécanique théorique des fluides	DE POSSEL	T Analyse numérique
LEDERER	T Chimie biolog.(Orsay)	CHARLOT	T Chimie analytique
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég)	LEMEE	T Ecologie Vég. (Orsay)
Mme LELONG	T Mathématiques II(ENS)	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
BELLAIR	T Géologie (SPCN)	CHATELET M.	T Chimie PCB
COTTE	T Physique électricité	JEAN	T Physique Nucl. (Orsay)
DUBOIS J.E	T Chimie organique	MATTLER	T Physique SPCN
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
MICHEL A.	T Chimie minérale(Orsay)	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
OLMER	T Energétique générale	BOUISSIERES	T Radiochimie
ROUAULT	T Electricité (Orsay)	Mme COUTURE	T Thermo & Méca. Physique
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
BARCHEWITZ	T Chimie Physique	FRANC	T Biologie animale PCB
BROSSEL	T Physique atomique	SCHNELL	Botanique tropicale
BUSER	T Physiologie comparée	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
CAMUS	T Physiologie Vég.Orsay	ACHER	T Chimie Biologique
CASTAING	T Physique II Thermo(Ors.	BAUDOIN	Biologie animale PCB
CURIEN	T Minéralo & cristallo.	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
MOYSE	T Physiol. Végét. (Orsay)	BLAMONT	T Géophysique-ionosphère
NOIROT	T Evolution des Etres Org.	BOURREAU	T Botanique
PANNETIER	T Chimie générale	CURIE D.	Physique MGP
POSSOMPES	T Zoologie	DURAND-DELGA	T Géologie
PULLMANN	T Chimie quantique	FREON	T Chimie organique (Orsay)
TEILLAC	T Physique Nucl. & Radio-activité (Orsay)	HELLER	T Physiol. végétale
TONNELAT	T Biol.Physico-chim(Ors.)	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
VILLE	T Econométrie	CAILLEUX	T Géologie (SPCN)
WILLEMART	T Chimie PCB	MAGNAN	T Physique SPCN
DODE	T Chimie (Orsay)	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
FREYMANN	T Recherches Physiques	Mlle FOURCROY	Biologie végét. SPCN
GUINOCHET	T Biol. Vég. SPCN(Orsay)	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécan.Analytique et Méca. céleste.
ROLLET	T Chimie minérale	Mele VEIL	T Physiologie générale
Melle JOSIEN	T Chimie SPCN	LWOFF	T Microbiologie
CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & Expérim.
ARNOULT	T Electronique (Orsay)		
CHAPELLE	T Physique I (Orsay)		
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)		
DENY	T Mathématique Géné(Orsay)		
GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides		

LACOMBE	T Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay)	NERON	T Mathémat. MPC (Orsay)
BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
CABANNES	T Mécanique générale	BALKANSKY	Physique MPC
LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay)	LE CORRE	T Electricité
MAZET	T Méca. générale (Orsay)	DELCROIX	T Physique théorique(Orsay)
CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique	GOURDIN	Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay)
COMOLET	T Mécanique des Fluides	LEHMANN	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay)
CORABOEUF	T Physiol. animale (Orsay)	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
DELLOUE	Physique de l'exosphère		
GORENFLOT	Botanique II (Orsay)	ECHALIER	Biologie animale PCB
HOUILLON	Biologie animale PCB	BARRAUD	Physiologie cellulaire
JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)	LIORET	Physiologie végét. Orsay
MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)	DARS	Géologie struc. & Géol. appliquée
OLIVIER	Antropologie	CAMEFORT	T Botanique (agréation)
MOZERAN	T Botanique II (Orsay)	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
BLANC-LAPIERRE	T Phys. ENS (Orsay)	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)	ARNOUS	T Physique théorique
KAHANE	T Mathématiques (Orsay)	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines		
KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)	MALLIAVIN	T Mathématique propé.Orsay
THIRY	T Mécanique céleste	GAUDEMAR	Chimie Propéd.
ABELES	Physique SPCN	PEREZ Y JORBA	Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay)
AMAT	T Physique PCB		
AUBOIN	T Géologie	DAVID	T Chimie (Agrég. Orsay)
Mme BENOIT-GUEUTAL	T Phys.Nucléaire et radioactivité(Orsay)	BROUSSE	T Mécanique théorique
BOUGIS	Biologie marine (Ville-franche/Mer		
BRUHAT	T Mathématiques MPC		
BRUNN	T Géologie historique(Ors.)		
CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)		
DEHEUVELS	T Mathématique Propé.		
D'ESPAGNAT	T Physique théorique(Orsay)		
FURON	T Géologie SPCN		
Mme GANS	T Génétique		
GENEVES	Biologie végétale PCB		
GUILBERT	Physique (CUS Orléans)		
HUPE	T Pétrographie		
HOLLANDE	T Biologie générale		
LIONS	T Analyse numérique		
MAITTE	T Chimie PCB		
MEYER	Physique propédeutique		
NICOLAS	Géologie appliquée		
PANIGEL	Biologie générale		
RAVIER	Pétrographie		
ROSEAU	T Méc. théor. des fluides		
ROUBINE	T Electronique		
SILBER	T Chimie PCB		
UEBERSFELD	T Electronique		
YVON	T Théories Physiques		
HERVE	T Mathématiques		

LE SECRETAIRE GENERAL...

R. POULLAIN.

Nous tenons à exprimer ici notre respectueuse gratitude envers MM. les Professeurs WIEMANN, BRUSSET et PAQUOT qui ont bien voulu juger notre travail.

Nous tenons à remercier

Monsieur Paquot, Directeur scientifique au Centre National de la Recherche scientifique (C.N.R.S.), Directeur du Laboratoire de Lipochimie du C.N.R.S. qui a bien voulu nous accueillir et qui nous a fait bénéficier de sa haute compétence en guidant nos travaux.

Nous remercions également

Monsieur Loncin, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries agricoles et alimentaires (E.N.S.I.A.-Massy) et au Centre d'Enseignement et de Recherches pour les Industries Alimentaires et Chimiques (C.E.R.I.A.-Bruxelles).

Nos remerciements s'adressent aussi à

Monsieur Tordeur, Directeur Général

et à Monsieur Veuchelen, Administrateur du C.E.R.I.A.,

de même qu'à Monsieur Chiltz, Directeur de l'Institut des Industries de Fermentation - Institut Meurice-Chimie (I.I.F.-I.M.C.-Bruxelles) qui nous ont permis de présenter cette thèse dans les meilleures conditions.

Enfin, que toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce travail, en particulier,

Monsieur Jacqmain, Docteur-Ingénieur,

reçoivent ici l'hommage de notre gratitude.

PLAN GENERAL.

Méthodes analytiques et définitions.

Introduction et étude bibliographique.

Première partie - Peroxydation.

Sommaire.

Chapitre I. Purification de l'acide oléique.

Chapitre II. Formation des hydroperoxydes.

Chapitre III. Dosage des hydroperoxydes.

Chapitre IV. Conclusions de la première partie.

Deuxième partie - Extraction des hydroperoxydes.

Sommaire.

Chapitre I. Extraction des hydroperoxydes.

Chapitre II. Extraction au méthanol hydraté — hexane-normal.

Chapitre III. Etude de l'extraction en continu.

Chapitre IV. Conclusions de la deuxième partie.

Troisième partie - Quelques réactions des hydroperoxydes.

Sommaire.

Chapitre I. La réduction des hydroperoxydes.

Chapitre II. L'action des alcalis sur les hydroperoxydes de l'oléate de méthyle.

Chapitre III. Conclusions de la troisième partie.

Conclusions générales.

Références bibliographiques.

DEFINITIONS ET METHODES ANALYTIQUES.

Nous ne décrirons pas les méthodes analytiques que nous avons utilisées pour déterminer les différents indices dont nous parlerons dans ce travail.

Ce sont celles adaptées à la lipochimie telles que les présente Paquot (1) qui définit aussi les valeurs de ces indices.

Remarquons qu'il existe de nombreux modes d'expression de l'indice de peroxydes. Parmi les principaux, nous trouvons : le nombre de millimolécules d'oxygène fixé par kilogramme de matière grasse, le nombre de milliéquivalents de peroxydes par kilogramme de matière grasse, le nombre de millilitres de liqueur de thiosulfate 0,01 normale par gramme ou par kilogramme de matière grasse, le nombre de grammes d'oxygène absorbé par kilogramme de matière grasse.
Dans le présent travail, nous exprimons tous les indices de peroxydes en milliéquivalents de peroxydes par kilogramme de matière grasse.

Une mole d'hydroperoxydes d'oléate de méthyle - pour nos essais, nous utilisons l'ester méthylique de l'acide oléique et non l'acide lui-même - pèse 328 gr. Elle correspond à la fixation d'une molécule d'oxygène sur une chaîne oléique. Elle possède un oxygène actif lors du dosage à l'iodure et représente donc deux équivalents.

Ces considérations permettent de relier les différents indices entre eux.

Dans notre cas,

$$1 \text{ équivalent pesant } \frac{328}{2} \text{ g} = 164 \text{ g},$$

il peut y avoir, au maximum, par kilogramme de matière grasse,

$$\frac{1000}{164} = 6{,}1 \text{ équivalents d'hydroperoxydes.}$$

Pour nous, 6100 est donc l'indice de peroxydes des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle à 100 %.

C'est l'ouvrage de Paquot qui nous a aussi fourni les données nécessaires pour interpréter les parties essentielles des spectres infra-rouges et qui a guidé nos travaux de chromatographie en phase gazeuse. Les conditions opératoires de ces chromatographies seront données pour celles dont nous publions le chromatogramme.

Sauf indication contraire, nous exprimons les compositions en fraction molaire.

INTRODUCTION ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

Paquot (2) a montré il y a dix ans déjà que les travaux qui se rapportent à l'autoxydation des corps gras, c'est-à-dire à leur oxydation autocatalytique par l'oxygène moléculaire, sont très nombreux : on les compte par milliers.

Leur examen même succinct sortirait du cadre du présent travail ; nous ne mentionnerons que les recherches les plus marquantes ou les plus récentes propres à l'autoxydation de l'acide oléique ou de son ester méthylique.

En outre, nous ne nous étendrons pas ici sur les méthodes de préparation et de dosage des hydroperoxydes qui étaient certes bien connues au moment où nous avons commencé notre travail mais qui avaient été élaborées pour la préparation de petites quantités d' hydroperoxydes destinées à des fins analytiques et qui ne répondaient pas à nos besoins.

En effet, notre but était différent ; nous voulions préparer rapidement des quantités d'hydroperoxydes suffisantes pour être engagées dans des réactions chimiques à l'échelle préparative.

Les méthodes classiques étaient mal adaptées à cette exigence. Avant d'entreprendre une réaction, nous étions obligés de former de petites quantités d'hydroperoxydes dont les premières devaient être conservées pendant plusieurs jours au risque de détruire les hydroperoxydes qu'elles contenaient.

Notre premier travail fut, dès lors, consacré aux essais et au choix des méthodes d'oxydation et d'extraction présentées par la littérature pour tenter de dégager celles qui s'appliqueraient le mieux à nos conditions.

Nous parlerons de ces techniques dans les chapitres suivants où elles servent plus facilement, comme base de discussion et de comparaison avec nos réalisations.

Le phénomène d'oxydation des matières grasses fut connu de tous temps.

Les premiers travaux chimiques qui étudient la question remontent, selon Swern (3), à plus de cent ans, mais il n'y a que vingt années environ que les recherches consacrées à l'étude de l'autoxydation de l'oléate de méthyle ont abouti à des résultats cohérents bien que la théorie de Moureu et Dufraisse, améliorée par Dupont et reprise par Paquot (4) existât depuis 1923.

Pour ces auteurs, une molécule d'un composé A et une molécule d'oxygène, toutes deux activées, s'unissent et donnent un peroxyde primaire ou moloxyde dont l'oxygène est actif.

On peut écrire

$$A + O_2 \longrightarrow (AO_2)$$

Le composé (AO_2) est extrêmement réactif.

Il peut évoluer de sa forme active à une forme peroxydique plus stable de même formule (AO_2). Mais il peut aussi réagir sur une deuxième molécule du corps autoxydable A.

En fin de réaction, on a

$$(AO_2) + A \longrightarrow 2\ AO \quad \text{(produit stable)}$$

Dupont a complété ce schéma pour rendre compte des phénomènes d'autocatalyse qui seraient dû à un oxyde AO actif provoquant les réactions

$$AO + O_2 \longrightarrow AO.O_2 \quad \text{actif (a)}$$

puis

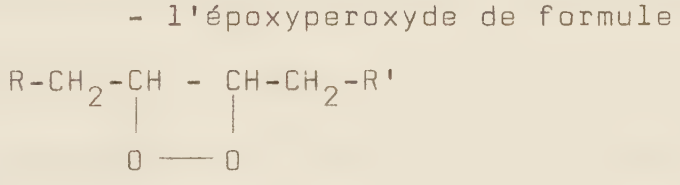
$$AO.O_2 + 2A \longrightarrow 3\ AO$$

Le dernier composé est l'oxyde actif dont certaines molécules interviennent dans la réaction (a) et dont d'autres évoluent vers la forme stable AO.

On voit que la formation des peroxydes par autoxydation s'accompagne de nombreuses réactions et la recherche des produits intermédiaires fait l'objet d'un récent travail de Privett (5).

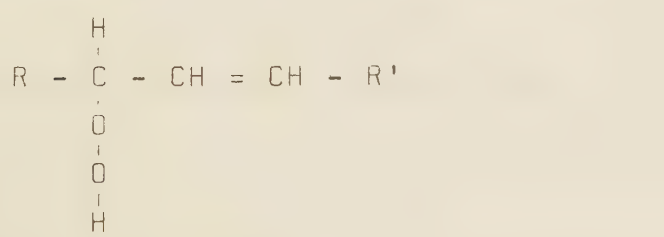
Par polarographie des produits d'autoxydation des chaînes grasses éthyléniques, Paquot (6) a mis en évidence l'apparition de deux types de peroxydes :

- l'époxyperoxyde de formule



ne donnant pas de vague polarographique

- l'hydroperoxyde de formule



donnant une vague dont le potentiel de demi-palier est -0,9 V et qui fait l'objet de notre étude.

Paquot (6,7) a aussi donné les conditions qui favorisaient la formation de l'un ou de l'autre peroxyde. Ses résultats furent confirmés par Swern (8) et lors d'une publication récente, il (7) a prouvé qu'aux basses températures, c'est-à-dire 30°C à 40°C, l'oléate de méthyle donnait un seul produit d'autoxydation : l'hydroperoxyde.

Celui-ci a une structure trans alors que l'acide oléique dont il provient a une structure cis (8,9,10).

Ross (11) fut un des premiers à remarquer qu'il peut se former quatre types d'hydroperoxydes sur le seul modèle de la chaine oléique.

Tout d'abord, les types ayant le groupe peroxydique -OOH en position 8 ou en position 11 de la chaîne oléique ; ils apparaissent sans que la double liaison migre. Ensuite, les types ayant le groupe peroxydique en position 9 ou en position 10 de la chaîne. L'insaturation est respectée mais ici la double liaison a migré.

Selon Privett et Nickell (12) ces quatre types d'hydroperoxydes se forment en quantités égales au cours de l'autoxydation.

L'étude de la cinétique de l'autoxydation des chaînes grasses éthyléniques faite par Hilditch, Franke et Jerchel, tel que le montre Paquot (13), et par Swern (14) établis clairement que le taux de peroxydes passe par un maximum qui se situe à 15-20 %. Ensuite, la quantité d'oxygène absorbé par la matière grasse augmente mais le taux de peroxydes diminue.

Aussi les travaux de Dutton (15) en 1951 et Lundberg (16) en 1953 de même que ceux de Swern (17) en 1952 marquent une étape importante : ils présentent deux techniques d'extraction d'hydroperoxydes, plus simples que la distillation moléculaire et donnant des concentrations finales atteignant plus de 90 %.

Ces techniques sont, d'une part, l'extraction liquide - liquide préconisée par Dutton et Lundberg et, d'autre part, l'extraction à l'urée de la fraction non oxydée, préconisée par Swern.

Les hydroperoxydes sont des composés réactifs; cependant la plupart des travaux qui leur sont consacrés n'étudient que les réactions de décomposition (18, 19, 20, 21, 22, 23) soit par scission (24) soit par polymérisation (25, 26, 27). On a fait ressortir les influences de la température (27, 28) des catalyseurs, tel le cobalt (29), de la pression (30) qui peut provoquer des explosions, mais le domaine des réactions chimiques des hydroperoxydes de l'acide oléique est mal connu et la littérature ne fournit pas de renseignement sur les réactions avec les corps d'emploi courant tels les alcalis ou les halogènes.

PREMIERE PARTIE.

P E R O X Y D A T I O N .

PLAN DETAILLE.

Sommaire.

Chapitre I. Purification de l'acide oléique.

Chapitre II. Formation des hydroperoxydes.

1. Oxydation à 50°C
2. Oxydation à 75°C
3. Oxydation à 100°C
4. Conclusions.

Chapitre III. Dosage des hydroperoxydes.

1. Critique des méthodes classiques.
2. Méthode de Hartmann et Clavind.
3. Modification et étude de la méthode au dichloro-2,6-phénol-indophénol.
   a) Mode opératoire proposé
   b) Relation entre la densité optique à 520 mμ et la concentration en dichloro-2,6-phénol-indophénol.
   c) Conclusions.
4. Dosage colorimétrique par le tétrachlorure de titane.

Chapitre IV. Conclusions de la première partie.

S O M M A I R E .

Dans la première partie, nous discuterons les données de la littérature et le choix que nous avons opéré ; nous exposerons aussi les procédés que nous avons conçus pour préparer les hydroperoxydes.

La discussion portera non seulement sur les méthodes de purification de l'oléate de méthyle puis de formation et d'extraction des hydroperoxydes, mais aussi, sur le dosage des hydroperoxydes.

En effet, pour suivre les étapes de l'oxydation et de l'extraction de l'oléate de méthyle nous devions déterminer rapidement de nombreux indices de peroxydes de corps gras à teneurs en peroxydes élevées, difficilement prévisibles et variant considérablement d'un échantillon à l'autre.

Nous avons pu éviter les difficultés et les faiblesses des méthodes usuelles grâce au dosage colorimétrique proposé par Hartmann et Glavind (31). Nous avons rendu son application encore plus sûre et plus aisée en le modifiant légèrement et en traçant avec grand soin, après calcul statistique, une courbe étalon qui relie l'indice de peroxydes à la densité optique de la coloration développée.

Nous avions utilisé la méthode de dosage des hydroperoxydes par le tétrachlorure de titane.
Janicèk et Pokorny (32) prétendent qu'elle est sélective pour les hydroperoxydes, mais nous avons constaté après de nombreux essais que les résultats obtenus par cette méthode étaient faux.

Nous montrerons que l'assertion des auteurs ne peut être admise sous sa forme actuelle.

L'étude de la préparation des hydroperoxydes fut une partie importante de notre travail mais elle était nécessaire et elle s'avèr fructueuse.

Les travaux que nous lui avons consacrés nous ont permis de concevoir une méthode simple de préparation des hydroperoxydes combinant la purification de l'acide oléique à l'oxydation et l'extraction des hydroperoxydes. Elles nous ont aussi donné l'occasion d'approfondir et d'améliorer les moyens et les conditions d'extraction des hydroperoxydes.

Chapitre I.

PURIFICATION DE L'ACIDE OLEIQUE.

La source d'acide oléique est le "Neo-Fat (R) 92-04", 5°C maximum Titer - Lot N° 2548-2 de Armour Industrial Chemical Company. Ce produit commercial contient, à côté d'une grosse fraction d'acide oléique, des acides gras polyéthyléniques et des acides gras saturés.

Le mélange est estérifié par l'alcool méthylique en présence d'acide paratoluène sulfonique à 0,5 %.

Les esters méthyliques distillés sous vide donnent un produit faiblement coloré dont la composition est la suivante :

Acide oléique	80 %
Acide linoléique	6,2 %
Acide linolénique	0,25 %
Diènes et triènes conjugués	0,65 %
Acides saturés	12,9 %
Indice d'Iode :	82, 8

Ce mélange contient trop d'acides polyéthyléniques pour se prêter, tel quel, à l'étude des hydroperoxydes de l'acide oléique.

Cependant la fraction poly-insaturée gênante est aussi la plus réactive vis-à-vis de l'oxygène. Paquot (7) dans une étude comparée des premiers stades de l'autoxydation d'esters d'acides gras insaturés a montré que la vitesse de réaction du linoléate est au moins huit fois plus élevée que celle de l'oléate.

Au cours des premiers stades de l'autoxydation du mélange d'esters méthyliques il se formera donc simultanément des hydroperoxydes de l'acide oléique et surtout des hydroperoxydes d'acides gras polyinsaturés jusqu'à épuisement de ces composés.

Nous avons pensé que l'extraction des hydroperoxydes, à ce moment, laisserait un raffinat débarrassé des constituants polyéthyléniques gênants.

Dans les conditions d'oxydation que nous avons choisies et que nous présenterons plus loin, notre hypothèse doit être complétée

En réalité, une partie des hydroperoxydes évolue et nous assistons à la disparition des chaînes polyéthyléniques peu après leur formation. Les chiffres qui suivent traduisent l'évolution de la destruction de ces chaines. Rappelons que nous exprimons l'indice de peroxydes en milliéquivalents de peroxydes par kilogramme de matière grasse.

	(I)	(II)	(III)	(IV) Raffinat après extraction de (III)
Indice de peroxydes	0	410	1200	400
Acide linoléique	6 %	5,2 %	1 %	0,2
Acide linolénique	0,25 %	--	--	--
Diènes et triènes conjugués.	0,65 %	--	--	--

La mesure de l'insaturation a été faite sur la matière grasse réduite selon la méthode que nous décrivons au chapitre I de la troisième partie.

L'extraction des hydroperoxydes de la matière grasse (III) fournit un extrait coloré contenant des hydroperoxydes, des acides polyinsaturés, des produits de leur dégradation et des hydroperoxydes de l'acide oléique.

Le raffinat est presque incolore. On peut considérer qu'il est débarrassé des composés polyéthyléniques : il ne contient que 0,2 % d'acide linoléique et 75,4 % d'acide oléique. Ce raffinat ou premier raffinat de l'acide oléique sera la source d'acide oléique pour l'étude des hydroperoxydes. Au cours des extractions ultérieures la fraction des composés saturés passera dans les raffinats avec l'oléate de méthyle non oxydé.

Conclusions.

Notre méthode de purification de l'oléate de méthyle nous dispense de procéder à des cristallisations souvent délicates et longues.

Elle s'identifie aux oxydations et aux extractions que nous utilisons pour produire les hydroperoxydes de l'acide oléique.

Elle comprend deux étapes :

1) l'oxydation de l'oléate de méthyle brut jusqu'à disparition des composés polyéthyléniques gênants soit jusqu'à un indice de peroxydes de 1200.

2) une extraction des hydroperoxydes et de leurs produits de dégradation laissant un raffinat qui ne contient que de l'acide oléique et des composés saturés non réactifs.

Chapitre II.

FORMATION DES HYDROPEROXYDES.

Nous traiterons dans cette partie des moyens d'initier et d'accélérer la formation des hydroperoxydes au sein de la matière grasse.

La littérature présente divers moyens d'autoxydation soit par exposition à l'air (12) soit par barbottage d'oxygène (7, 16, 33)

La formation des hydroperoxydes peut être accélérée par le rayonnement ultra-violet (11,14,15,17,27,34,35), les rayons γ (36), par élévation de la température d'autoxydation (17) ou par des catalyseurs (37, 38). Mais il semble que les irradiations ou l'emploi des catalyseurs provoquent aussi des modifications du mécanisme d' autoxydation et l'augmentation des produits secondaires (39, 40).

L'effet global de ces agents nous éloigne donc de l'autoxydation douce favorable aux hydroperoxydes. Nous ne les utiliserons pas.

Nous provoquerons un barbottage d'air et seule l'élévation de la température nous permettra de modifier l'allure de formation des hydroperoxydes.

Nous devions connaître les relations entre la durée d'oxydation et le taux de peroxydes du mélange que nous traitions, riche en composés polyinsaturés lors de la première oxydation et riche en composés saturés au cours des oxydations ultérieures.

A 50°C, 75°C et 100°C nous avons mesuré la formation des hydroperoxydes.

Nous publions ci-après :

- les résultats des oxydations à 50°C, 75°C et 100°C de l'oléate de méthyle brut lors de la première oxydation. La formation des peroxydes est mesurée par l'indice de peroxydes (I_p).
- les résultats de l'oxydation à 50°C et 75°C du premier raffinat c'est-à-dire de l'oléate de méthyle débarrassé des acides gras polyéthyléniques.

I. Oxydation à 50°C - Fig. 1.

Oléate de méthyle brut

Nombre d'heures (hrs) d'oxydation	Indice de peroxydes (I_p)
12	54
25	72
27 1/2	92
33	95
57	187
81	282
99	261
123	385
148	455
172 1/2	600
195 1/2	763
225 1/2	950
268	1070
288	1100
340	1150

Premier raffinat

Nombre d'heures d'oxydation (hrs)	Indice de peroxydes (I_p)
0	405
24	555
48	755
72	850
120	1300

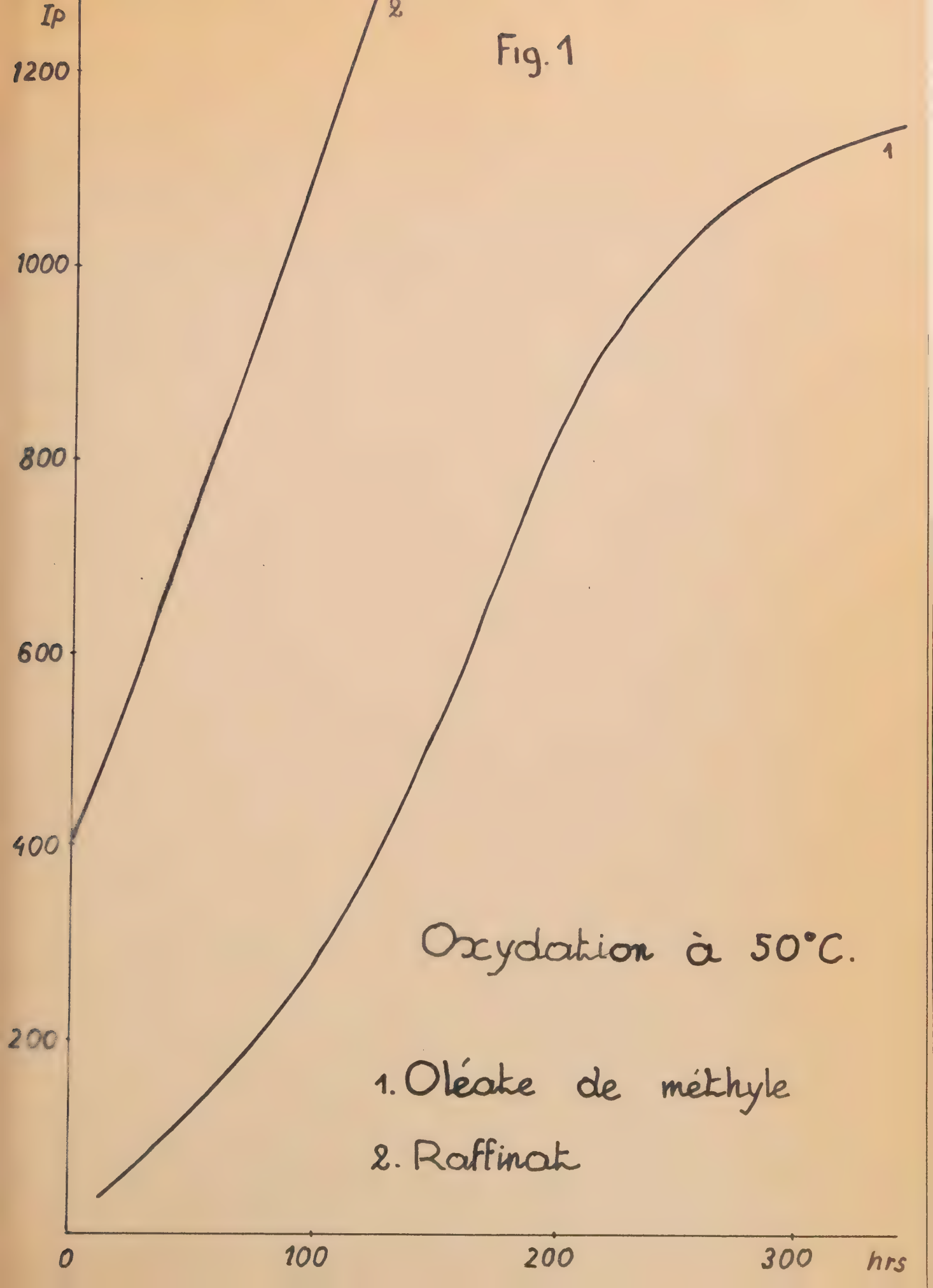


Fig. 1

Oxydation à 50°C.

1. Oléate de méthyle

2. Raffinat

2. Oxydation à 75°C - Fig. 2

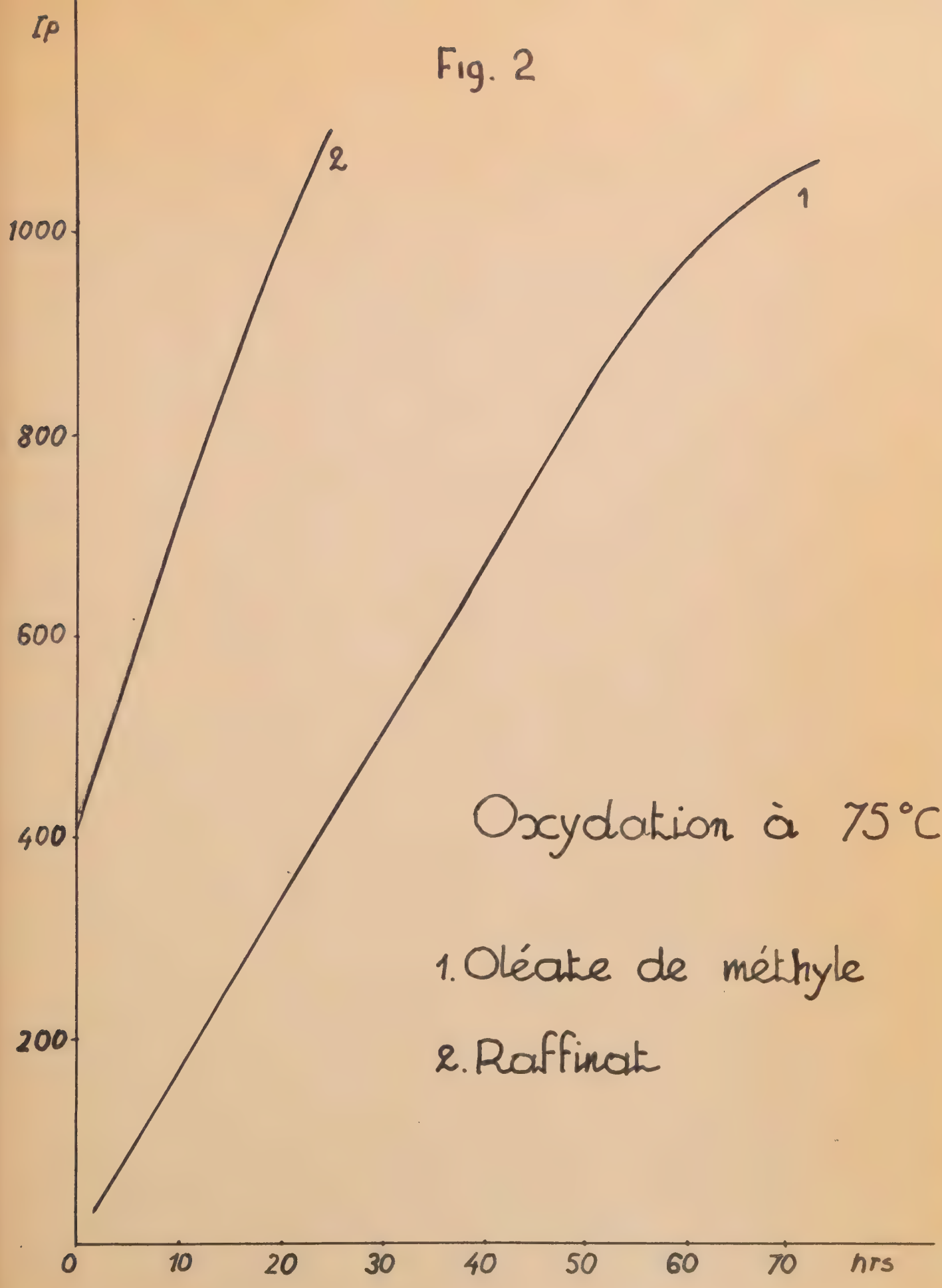
Oléate de méthyle brut

Nombre d'heures d'oxydation (hrs)	Indice de peroxydes (I_p)
4	82
7	160
10 1/2	250
13 1/2	275
16 1/2	305
20	425
23	475
29 1/2	580
35 1/2	760
42	860
50	1000
60	1100
75	1155

Premier raffinat

Nombre d'heures d'oxydation (hrs)	Indice de peroxydes (I_p)
0	405
8	658
15	900
19 1/2	1005
25	1110

Fig. 2



Oxydation à 75°C

1. Oléate de méthyle

2. Raffinat

3. Oxydation à 100°C - Fig. 3

Oléate de méthyle brut

Nombre d'heures d'oxydation (hrs)	Indice de peroxydes (I_p)
2 1/2	300
5	545
7 1/2	850
10	1075
12	1125
14	1110
16	1045

Sur la figure 4, on peut aisément comparer l'allure des oxydations de l'oléate de méthyle brut, à 50°C (courbe a), 75°C (courbe b) et 100°C (courbe c)

Sur les figures 1, 2, 3 dont l'échelle des abscisses est différente pour chaque oxydation, on peut remarquer que les courbes représentant l'allure de l'oxydation de l'oléate de méthyle brut et du raffinat sont parallèles dans la partie rectiligne qui nous intéresse. L'oxydation de l'oléate de méthyle débarrassé des composés polyéthyléniques n'est donc pas sensiblement plus lente. Mais la deuxième oxydation amorcée sur un oléate de méthyle déjà assez riche en peroxydes (environ 7 %) permet d'atteindre un taux élevé de peroxydes en un temps trois à cinq fois moindre que lors de la première oxydation.

La courbe tracée pour l'oxydation de l'oléate de méthyle brut à 100°C montre que l'on franchit rapidement la concentration maximum en peroxydes et qu'il se forme par conséquent, en peu de temps, une abondante quantité de produits secondaires au moment où l'on atteint les teneurs les plus intéressantes, avant de procéder à l'extraction. De plus, à 100°C, Paquot (6, 7) a montré qu'il se formait des époxy-peroxydes.
Pour ces raisons nous éviterons l'oxydation à 100°C.

4. Conclusions.

Nous préparerons les hydroperoxydes par barbottage d'air à l'obscurité.

L'élévation de la température fait croître la vitesse d'auto-xydation mais les températures trop élevées favorisent la formation rapide de produits secondaires et d'époxyperoxydes.

Les autoxydations auront lieu à 75°C.

Fig. 3

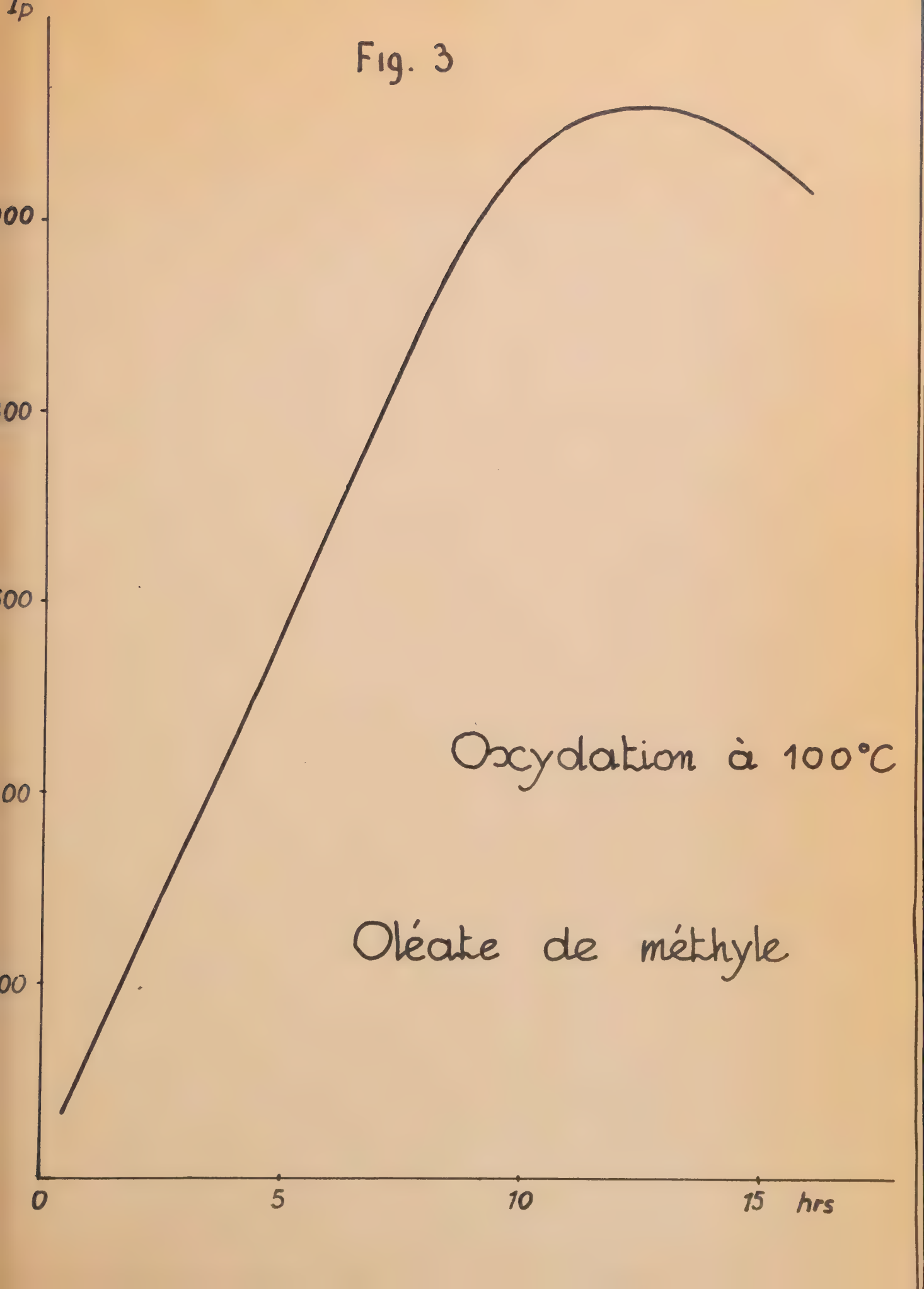
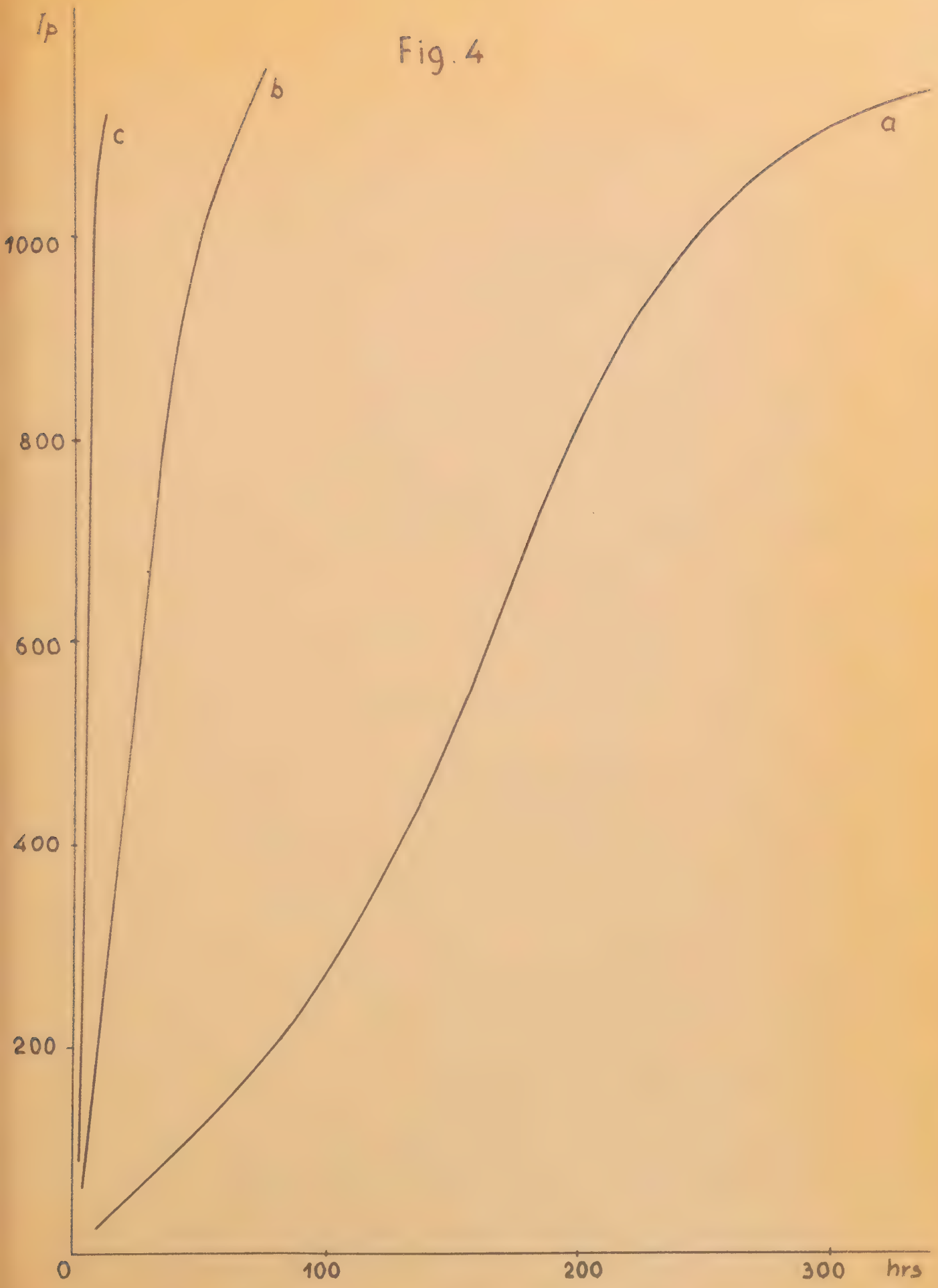

I_p
00
00
00
00
00
0
5
10
15
hrs
Oxydation à 100°C
Oléate de méthyle

Fig. 4



Chapitre III.

DOSAGE DES HYDROPEROXYDES.

1. Critique des méthodes.

Le principe des méthodes usuelles de dosage des peroxydes de matières grasses consiste en l'oxydation de l'iodure de potassium ou d'un sel ferreux par les peroxydes, puis, en la mesure de l'iode ou du sel ferrique ainsi formé. Les modes opératoires sont nombreux, surtout dans le cas de la voie iodométrique.

Ces méthodes d'oxydo-réduction à l'iode ou au fer, ont été critiquées par de nombreux auteurs qualifiés dont Wolff (41), Mehlenbacher (42), Kaufmann (43).

Les résultats des déterminations effectuées par l'iodométrie peuvent très sensiblement varier suivant la méthode choisie et l'observance des conditions opératoires. Il se produit des réactions secondaires non seulement entre les réactifs et solvants intrinsèques à l'analyse et l'oxygène de l'air, mais encore - comme l'a démontré Paquot (44) - entre l'iode libéré et la matière grasse particulièrement lorsqu'elle est fortement insaturée.

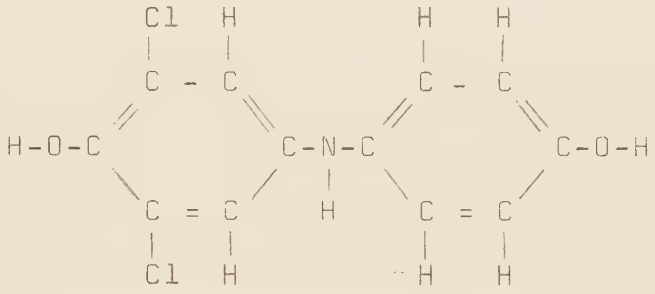
Enfin, Privett (45) a montré que la réduction des hydroperoxydes par l'iodure était incomplète.

Les méthodes dont le réducteur est un sel ferreux présentant l'inconvénient d'être encore plus sensible à l'oxydation par l'air que les méthodes à l'iode.

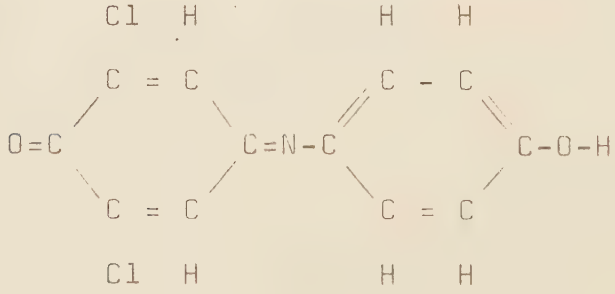
Il existe, en outre, une méthode colorimétrique proposée par Hartmann et Clavind (32) qui semble moins sensible aux réactions parasites.

2. Méthode de Hartmann et Clavind.

Le principe de cette méthode repose sur la formation de dichloro-2,6-phénol-indophénol à partir de dichloro-3,5-dioxy-4,4'-diphénylamine, sa leucobase, réagissant par oxydo-réduction avec les peroxydes :



dichloro-3,5-dioxy-4,4'-diphénylamine (forme réduite)



dichloro-2,6-phénol-indophénol (forme oxydée)

Le dichloro-2,6-phénol-indophénol est bleu en milieu neutre ou alcalin et rouge en milieu acide. La coloration bleue est plus intense mais moins stable que la rouge. On préfère donc réaliser la réaction en milieu acide où le maximum d'absorption se situe à 520 mμ.

La réaction assez lente à froid est accélérée par chauffage durant 10 minutes au bain d'eau bouillante.

3. Modification et étude de la méthode au dichloro-2,6-phénol-indophénol (46)

a) Mode opératoire proposé.

Puisqu'il est nécessaire d'accélérer la réaction par chauffage au bain d'eau bouillante, il faut utiliser un solvant des matières grasses dont la température d'ébullition est nettement supérieure à 100°C, Hartmann et Glavind ont choisi le xylène. Or ce solvant, même de qualité pour analyse, donne des "blancs" dont la coloration est trop forte (de l'ordre de 0,3 de densité optique en couche de 1 cm).

Nous avons pensé que l'acide acétique pourrait parfaitement convenir. En effet, il dissout les corps gras aux concentrations mises en oeuvre ; sa température d'ébullition est suffisamment élevée pour qu'il n'y ait pas d'évaporation exagérée lors du chauffage ; enfin, l'utilisation d'une qualité pour analyse donne des "blancs" de coloration faible (leur densité optique vaut 0,05 à 0,1 en couche de 1 cm).

Parmi d'autres, l'acide acétique pour analyse de l'Union Chimique Belge N° 1005 a donné les blancs dont les colorations étaient les plus faibles.

On trouvera, ci-dessous, deux modes opératoires, l'un, consacré à la méthode telle que nous l'utilisons, l'autre, qui précise les indications de Hartmann et Glavind et qui concerne la préparation du dichloro-3,5-dioxy-4,4'-diphénylamine.

Méthode de mesure.

- Préparer une solution de concentration la plus exactement connue de la matière grasse dans l'acide acétique.
- Prélever 5 ml de cette solution et verser dans un tube à essais (1
- Mener de front un blanc, soit 5 ml d'acide acétique dans un tube à essais.
- Ajouter à (1) 0,2 ml de la solution de dichloro-3,5-dioxy-4,4'-nylamine à 1 % dans l'éthanol.
- Plonger le tube à essais pendant 10 minutes dans un bain d'eau bouillante.
- Refroidir dans un bain d'eau glacée.
- Passer le contenu du tube à essais dans une cuvette de spectrophotomètre.

- Lire la densité optique à une longueur d'onde de 520 mμ . La densité optique du blanc doit être soustraite de celle des échantillons analysés.

- Calculer en fonction des dilutions effectuées et de la densité optique, l'indice de peroxydes de la matière grasse.

Préparation du dichloro-3,5-dioxy-4,4'-diphénylamine (A)

- Préparer 180 ml d'une solution saturée de chlorure ou sodium (a)

- Dissoudre un gramme d'acide ascorbique dans 100 ml d'éthanol à 50 % (b)

- Ajouter, peu à peu, à (b), jusqu'à obtention d'une coloration brune, une quantité (environ 2,5 g) de dichloro-2,6-phénol-indophénol.

- Ajouter ensuite 200 ml d'un mélange composé de (a) et de 20 ml d'acide acétique glacial pour provoquer la précipitation de (A)

- Laisser reposer 2 heures environ à 5°C. La précipitation peut être considérée complète après ce temps.

- Filtrer sur verre fritté.

- Rincer les cristaux de (A), généralement des aiguilles, avec de l'eau distillée contenant un peu d'acide acétique.

- Recueillir le précipité dans un bécher.

- Dissoudre ce précipité dans le minimum d'éthanol absolu.

- Reprécipiter par l'eau distillée, rincer, redissoudre et ainsi de suite jusqu'à fin de chlorures et d'acide ascorbique.
  Pour s'assurer de la complète disparition de l'acide ascorbique, on peut profiter d'un passage en milieu alcoolique pour ajouter un peu de (B) jusqu'à ce que la couleur de la solution soit bleutée, preuve d'un léger excès de (B).
  Si l'on précipite (A) dans ces conditions, on obtient des aiguilles aux reflets bleus métalliques.

- Préparer une solution de (A) à 1 % dans l'éthanol. Elle peut se conserver pendant 2 à 3 mois à 5°C.

b) Relation entre la densité optique à 520 mμ et la concentration en dichloro-2,6-phénol-indophénol-

Le mode opératoire proposé par Hartmann et Glavind ayant été modifié, il est nécessaire d'établir une nouvelle relation entre la densité optique et la concentration en colorant.

Pureté du dichloro-2,6-phénol-indophénol-

La pureté du dichloro-2,6-phénol-indophénol a été déterminée par réduction titrimétrique en milieu acide, au moyen d'une solution 0,01 normale de thiosulfate de sodium. Le terme de la réaction est marqué par la disparition de la coloration rouge caractéristique du dichloro-2,6-phénol-indophénol.

Le produit que nous avons utilisé (Merck N° 3028, pro analysi) avait une pureté de 73,8 %.

Vérification du maximum d'absorption du dichloro-2,6-phénol-indophénol.

Nous avons vérifié s'il n'y avait pas de déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption dû au changement de composition de solvant. Les mesures ont confirmé qu'il se trouve encore à 520 mμ .

Vérification de la loi de Beer-Lambert.

Nous devons aussi vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert dans les conditions opératoires que nous proposons.
Il faut que la relation entre la concentration en colorant des solutions et leurs densitésoptiques soit une fonction linéaire.
Les solutions de dichloro-2,6-phénol-indophénol dont nous devions étudier les densités optiques ont été préparées de façon identique. Chaque concentration a été réalisée en pesant une quantité propre de dichloro-2,6-phénol-indophénol puis en mettant en solution par ajustement au trait dans un même ballon jaugé de 100 ml. Les densités optiques de chaque solution ont été mesurées à 520 mμ .

Voici les résultats :

x	y	x	y	x	y
0,000	0,011	4,576	1,675	7,528	2,455
0,000	0,009	4,686	1,745	7,786	2,850
2,103	0,595	5,240	1,810	7,897	2,960
2,288	0,782	5,476	2,050	8,930	3,125
2,288	0,835	6,236	2,350	9,483	3,510
2,325	0,873	6,384	1,930	9,594	3,325
3,247	1,235	6,421	2,450	9,926	3,575
3,506	1,395	6,494	2,385	10,111	3,740
3,838	1,390	6,937	2,500	11,033	4,000
3,875	1,300	6,974	2,450	11,476	4,260

x étant la concentration de dichloro-2,6-phénol-indophénol pur en mgr par 100 ml de solution et

y la densité optique de ces solutions à 520 m μ en couche optique de 1 cm par rapport à un blanc.

Le calcul statistique montre (47) que la liaison entre ces variables est fonctionnelle et linéaire.

La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée et sur la figure 5 nous avons tracé la droite la plus probable qui doit donc être considérée comme la droite étalon.

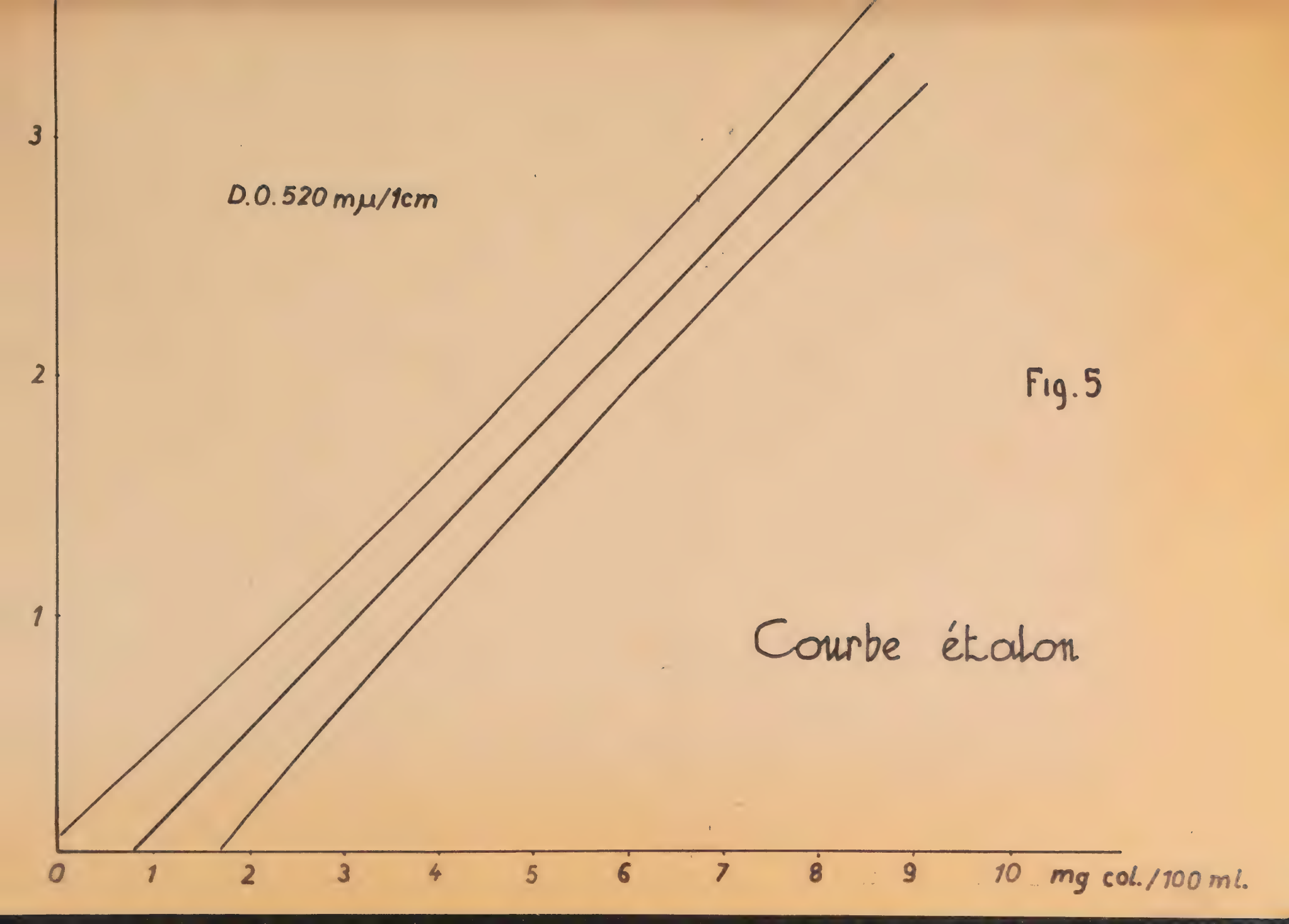


Fig. 5

Courbe étalon

La loi de Beer-Lambert s'exprime par

$$D = c.l.E\ .\ (\lambda)\ {}^{1\%}_{1cm}$$

D est la densité optique à une longueur d'onde donnée

c est la concentration de la solution généralement exprimée en g pour 100 ml

l est la longueur de couche optique généralement exprimée en cm.

$E\ (\lambda)\ {}^{1\%}_{1cm}$ est une constante appelée coefficient spécifique d'extinction et correspondant à un maximum d'absorption de longueur d'onde, ici 520 mμ .

On l'exprime généralement pour une concentration de 1 % et une longueur de couche optique de 1 cm.

Le coefficient spécifique d'extinction à 520 mμ est donné par

$$E\ {}^{1\ \%}_{1\ cm} = 413,7$$

- Estimation de l'erreur commise -

Les limites de confiance de l'erreur commise, choisies ici à 95 % de certitude ont été représentées sur la figure 5 par les branches d'une hyperbole qui se situent de part et d'autre de la droite étalon.

Stoechiométrie de la réaction.

Il n'est pas suffisant de connaître par spectrophotométrie la quantité de dichloro-2,6-phénol-indophénol formé par oxydo-réduction, encore faut-il pouvoir estimer la quantité de peroxydes présents dans le milieu réactionnel. Rien ne nous empêche de penser avec Hartmann et Glavind, de même qu'avec Kaufmann qui rapporte leur travaux, que la réaction du colorant avec les peroxydes est quantitative.

Toutefois, nous avons tenté de vérifier ce point de vue. A défaut de peroxydes de corps gras glycéridiques purs, possédant un oxygène actif par molécule et pouvant servir d'étalon, nous avons eu recours à un autre peroxyde organique, le peroxyde de benzoyle, facilement dosable.

Une quantité connue de peroxyde de benzoyle mise en présence d'une proportion suffisante de réactif développe une coloration dont la densité optique voisine, aux erreurs près, celle calculée comme si la réaction était quantitative (0,557 au lieu de 0,520).

Cette confirmation permet de calculer aisément l'indice de peroxydes de la matière analysée.

Si on exprime la concentration (c) de la prise en milligramme par millilitre de la solution finale dont on mesure la densité optique en couche optique de 1 cm et si l'indice de peroxydes est exprimé en milliéquivalent d'oxygène actif par kilogramme de matière grasse, l'expression

$$167 \frac{D}{c}$$

fournit la valeur de l'indice de peroxydes.

c) Conclusion.

La méthode de dosage colorimétrique des peroxydes de corps gras glycéridiques fait intervenir une réaction peu sensible aux facteurs extérieurs et un minimum de réactifs ; elle n'astreint pas l'analyste à une surveillance fastidieuse de conditions expérimentales très strictes.

Elle s'applique judicieusement lorsqu'il s'agit d'effectuer de nombreux dosages et de déterminer de fortes teneurs en peroxydes.

L'établissement statistique de la courbe étalon conduit à l'élaboration d'une formule particulièrement simple pour calculer l'indice de peroxydes.

4. Dosage colorimétrique des hydroperoxydes par le tétrachlorure de titane.

Janicèk et Pokorny (32) ont présenté une méthode de dosage des hydroperoxydes par le tétrachlorure de titane. Ils prétendent qu'elle est sélective. Ils ont modifié le mode opératoire d'une ancienne méthode de dosage des sels de titane par le peroxyde d'hydrogène dans le but de réaliser aisément une opération plus générale, celle de doser les peroxydes par le tétrachlorure de titane.

Les auteurs se sont attachés à étudier les influences des proportions de réactifs et des temps de réaction de façon à dégager la manière la plus favorable de former le complexe coloré entre le tétrachlorure de titane et les peroxydes provenant de matières grasses ou de terpènes.

Méthode de Janicèk et Pokorny.

Pour doser les peroxydes de matière grasse on pèse 0,8 à 2 grammes de matière dans un jaugé de 100 ml puis on dissout cet échantillon dans 20 ml de chloroforme.

On ajoute 1 ml d'acide lactique, on agite et l'on additionne 5 ml de réactif au tétrachlorure de titane.

Le mélange doit rester 20 minutes à température ambiante puis l'on complète à 100 ml avec de l'acide chlorhydrique à 5-10 %.
On filtre la phase supérieure et mesure l'extinction de la solution limpide.

Une courbe étalon tracée à partir de peroxyde d'hydrogène, donne la relation entre l'extinction et la concentration en peroxydes dans la solution colorée.

Le réactif au tétrachlorure de titane est préparé en dissolvant 150 grammes de tétrachlorure de titane dans 2000 millilitres d'acide propionique.

Lors de la détermination des peroxydes présents dans une matière grasse, Janicèk et Pokorny constatent que les valeurs obtenues par la méthode au tétrachlorure de titane sont inférieures à celles obtenues par les méthodes iodométriques traditionnelles.

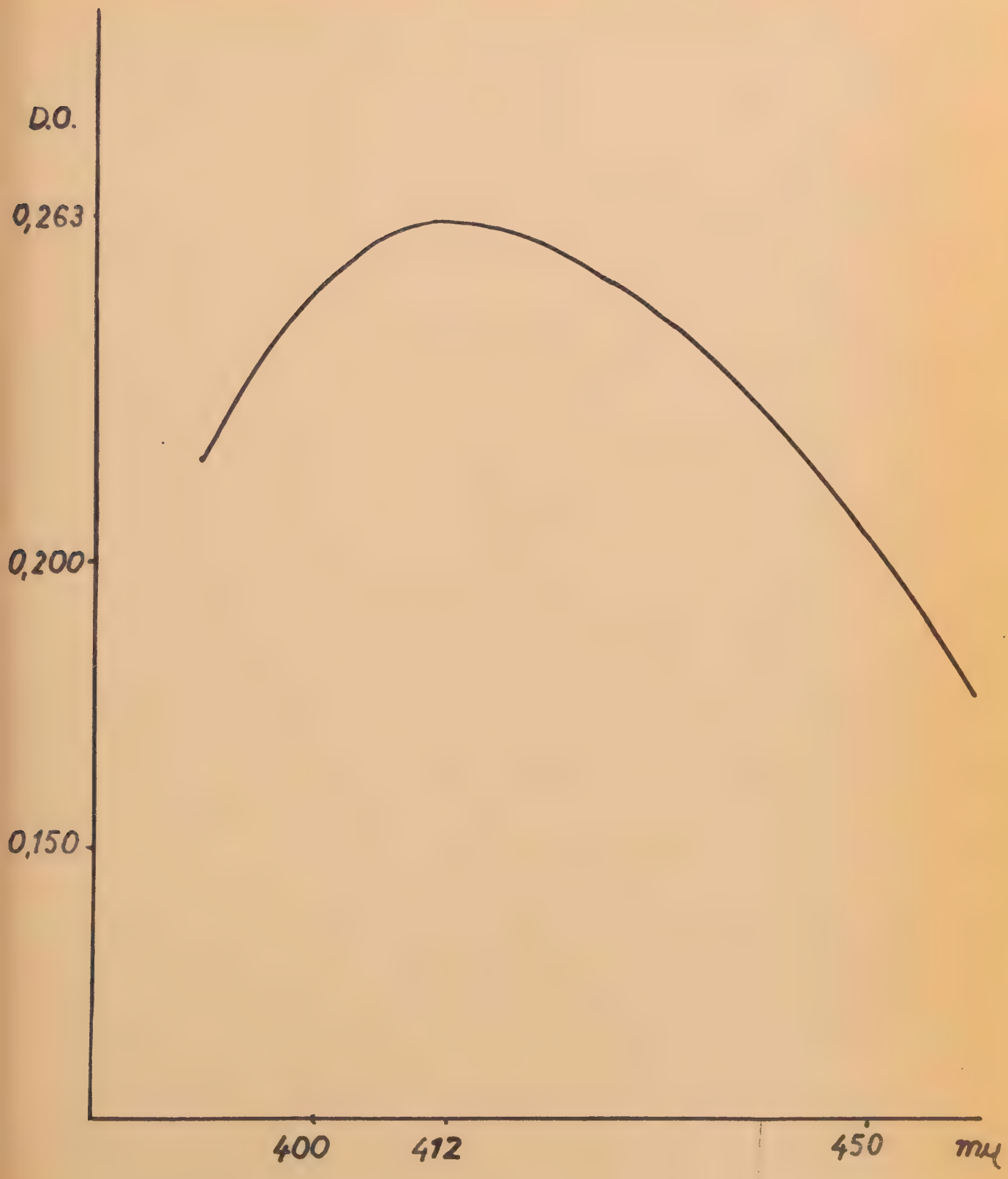
Si les conditions d'oxydation sont plus favorables à la formation d'hydroperoxydes, la différence entre les dosages s'amenuise.
Il existe donc, déclarent les auteurs, deux types de peroxydes, les uns "réactifs" vis-à-vis du tétrachlorure de titane, les autres "non réactifs" ; les deux types de peroxydes étant dosés par iodométrie, les premiers, réactifs, sont les hydroperoxydes.

Nous avions employé cette méthode en toute confiance. Nous avions tracé en utilisant la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le tétrachlorure de titane, la courbe étalon qui donne la densité optique en fonction du nombre d'équivalents peroxydiques dans le jaugé où se déroule la réaction colorée.

Selon les auteurs la densité optique de la solution colorée se mesure à 450 mμ avec le colorimètre de la firme Spekker et le filtre OBI. Nous mesurons la densité optique avec un spectrophotomètre Unicam et le pic correspondant au maximum d'absorption se situe alors à 412 mμ . Les mesures de la densité optique d'une solution donnée entre 460 mμ et 390 mμ donnent les résultats qui suivent et qui sont d'ailleurs portés sur la figure 6.

mμ	Densité optique (D.O.)
460	0,176
450	0,205
440	0,230
430	0,252
420	0,258
418	0,261
412	0,263
400	0,251
390	0,222

Fig. 6



Les résultats du dosage des hydroperoxydes par le tétrachlorure de titane étaient inférieurs à ceux obtenus par iodométrie, pu par la leucobase du dichloro-2,6-phénol-indophénol.

Nous avions imputé cette différence à la spécificité de la réaction du tétrachlorure de titane avec les hydroperoxydes, les autres méthodes dosant les hydroperoxydes mais aussi les époxyperoxydes.

Mais au cours de l'extraction, la pureté des hydroperoxydes déterminée par la méthode de Janicèk et Pokorny ne dépassait pas 40 % alors que les mesures de peroxydes par les autres méthodes atteignaient 60 à 80 %.

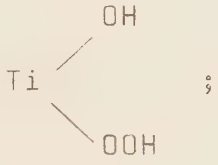
A ce moment, un travail de Paquot (48) vint démontrer que les hydroperoxydes étaient les seuls peroxydes résultant de l'autoxydation à basse température de l'oléate de méthyle.

Bien que la température de nos oxydations soit plus élevée et que l'oléate de méthyle brut contienne du linolénate qui forme dans ces conditions un peu d'époxyperoxydes, il était impossible que les différences enregistrées soient dues à la présence d'époxyperoxydes.

D'ailleurs, la mesure polarographique des échantillons en cause a montré que les valeurs mesurées par iodométrie ou par la leucobase du dichloro-2,6-phénol-indophénol étaient les seules à représenter exactement le contenu en hydroperoxydes.

Nous avons alors entrepris une critique de la méthode de dosage par le tétrachlorure de titane telle qu'elle est présentée par Janicèk et Pokorny.

Selon ces auteurs, le complexe coloré qui se forme lors de la réaction du tétrachlorure de titane avec les hydroperoxydes répon à la formule



;

il est le même que celui issu de la réaction avec le peroxyde d'hydrogène.

Cette hypothèse est le point faible du principe de la méthode. En présence de péroxydes de matières grasses ou à fortes concentrations en peroxydes, il n'est pas certain que le même complexe pertitanique se forme encore. Janicèk et Pokorny ne citent pas de références qui confirmeraient leur affirmation.

Au contraire, nous avons trouvé dans la littérature qu'ils ont publiée les remarques de Furmanek, Monikowski (49) et Eisenberg (50) signalant l'existence d'autres complexes à un atome de titane mais à plus d'un groupement peroxydique.

Nous croyons que c'est l'explication la plus justifiée du désaccord constaté par Janicèk et Pokorny ont bien étudié le mode opératoire du dosage ; plus de 97 % de peroxydes réagissent avec le tétrachlorure de titane dans les conditions qu'ils ont fixées mais la stoechiométrie de la réaction serait mal connue.

Chapitre IV.

CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE.

Les premières étapes de la préparation des hydroperoxydes comprennent :

1) l'estérification de l'acide oléique
2) la purification de l'oléate de méthyle
3) la formation des hydroperoxydes par autoxydation à l'air.

Notre méthode de purification de l'oléate de méthyle est simple.

Elle est établie sur la différence de vitesse d'oxydation des composés mono- et polyinsaturés.
Cette différence est telle que tous les peroxydes des composés polyinsaturés contenus dans l'oléate de méthyle brut, soumis à une première oxydation, se sont formés voire décomposés avant que les hydroperoxydes de l'oléate de méthyle ne constituent une fraction intéressante.

Il suffit de procéder à une extraction de ces produits d'oxydation pour recueillir un raffinat, débarrassé des composés polyinsaturés gênants, qui peut servir à la préparation des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle. Cette extraction de purification s'effectue dans les mêmes conditions que les extractions ultérieures réalisées sur le raffinat et destinées à fournir des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle. Nous discutons ces extractions dans la deuxième partie.

Enfin, dans le domaine du dosage des hydroperoxydes, nous avons amélioré la méthode colorimétrique au dichloro-2,6- phénol-indophénol qui nous a semblée plus avantageuse lorsque les indices de peroxydes qui doivent être déterminés sont nombreux et difficilement prévisibles.

Nous avons aussi employé la méthode au tétrachlorure de titane pendant de nombreux mois, mais les résultats qu'elle nous a fournis étaient sans valeur. Cette méthode ne peut être utilisée sous la forme présentée par les auteurs.

DEUXIEME PARTIE.

EXTRACTION DES HYDROPEROXYDES.

PLAN DETAILLE

Sommaire.

Chapitre I. Extraction des hydroperoxydes

1. Critique des méthodes classiques

a) Méthode de Swern

b) Méthode de Lundberg

c) Conclusions

2. Essais d'extraction des hydroperoxydes par solvant.

a) Solvant unique

b) Plusieurs solvants

c) Choix du solvant

d) Conclusions.

Chapitre II. Extraction au méthanol hydraté — hexane-normal

1. Influence de l'eau
2. Influence de la température
3. Influence des proportions de solvants
4. Influence de la concentration initiale
5. Conclusions.

Chapitre III. Etude de l'extraction en continu

1. Base théorique

   a) Généralités

   b) Rôle de la sélectivité.

   c) Les diagrammes

2. Les hypothèses

3. Choix du diagramme

4. Le diagramme de Jänecke

5. Extraction à contre-courant

   a) Nombre d'extractions

   b) Quantité de solvants

6. L'appareil d'extraction

7. Conclusions de l'extraction en continu.

Chapitre IV. Conclusions de la deuxième partie.

S O M M A I R E .

La deuxième partie est consacrée à l'extraction des hydroperoxydes.

Après une étude critique des méthodes proposées par la littérature, nous présentons les résultats de nos essais pour choisir les solvants les plus adéquats et pour dégager les facteurs les plus influents.

Nous exposons ensuite la méthode et les hypothèses qui nous ont permis de concevoir cette extraction sous la forme d'une opération continue dans un extracteur à plateaux rotatifs, fonctionnant à contre-courant.

Chapitre I.

EXTRACTION DES HYDROPEROXYDES.

I. Critique des méthodes proposées par la littérature.

a) Méthode de Swern (17)

La méthode présentée par Swern est basée sur la précipitation du complexe que l'on peut former entre l'oléate de méthyle non oxydé et l'urée en solution dans le méthanol ; le filtrat contient les hydroperoxydes. Des modes opératoires différents par les proportions de réactifs et les temps de réaction qui peuvent atteindre douze heures, permettent de recueillir des hydroperoxydes soit plus purs soit en plus grandes quantités.

Nous avons appliqué l'un deux et la concentration des hydroperoxydes passait de 15 %, avant extraction, à 75-80 %, après extraction ; dans ce cas, nous avions extrait 60 % des peroxydes présents au moment de la précipitation. Les rendements sont donc satisfaisants mais nous avions consommé 1500 grammes d'urée, 3000 millilitres de méthanol pour extraire 40 gr de matière grasse.

La méthode de Swern exige donc des quantités importantes de réactifs, elle nécessite aussi des manipulations assez longues. Après filtration du précipité, le filtrat est soumis à évaporation pour chasser le méthanol. L'urée qui se trouve dans cette phase alcoolique précipite.

Il faut ajouter de l'eau et extraire la matière grasse à l'éther de pétrole. C'est une opération délicate, que la quantité d'eau ajoutée soit faible ou forte. Si la quantité est forte, le risque d'émulsion est grand ; si la quantité est faible, la phase éther de pétrole-matière grasse contient encore une grande proportion d'alcool et d'urée dissoute. Lorsqu'elle est remise à évaporation il se reforme rapidement un précipité d'urée obturant les capillaires et provoquant des surébullitions. Il faut intervenir, repasser en ampoule à décanter, ajouter l'eau et l'éther de pétrole et ainsi de suite.

De cette façon, nos extractions duraient ainsi près de deux jours sans envisager la récupération de l'oléate de méthyle précipité sous forme de complexe.

Pour conclure, nous dirons que la méthode de Swern donne de bons résultats. Cependant elle nécessite des quantités importantes de réactifs surtout si l'on ne récupère pas l'oléate de méthyle non oxydé qui a précipité. Cette récupération est possible mais elle augmente encore la durée déjà longue de la méthode.

b) Méthode de Lundberg (16)

Lundberg extrait les peroxydes en ampoule à décanter entre deux solvants l'un apolaire, le Skellysolve F, fraction d'éther de pétrole, l'autre, polaire, l'éthanol aqueux.

Après avoir réalisé la saturation mutuelle des solvants, il dissout la matière grasse oxydée dans le Skellysolve F et il effectue successivement des extractions destinées à séparer les peroxydes de la matière grasse non oxydée puis des extractions pour éliminer les petites fractions non oxydées passées dans les premiers extraits.

L'extraction complète d'hydroperoxydes purs, de 20 grammes d'oléate de méthyle oxydé à 10 %, nécessite 252 extractions.

Nous avons tenté d'utiliser cette méthode parce que nous espérions qu'un nombre restreint d'extractions, sans réaliser la récupération complète des hydroperoxydes, fournirait cependant une quantité et une concentration suffisantes pour nos essais.

En effet, après une extraction seulement, Lundberg obtient une concentration de 75 % en hydroperoxydes et la quantité extraite représente 40 % des hydroperoxydes présents initialement.

Après une extraction nous avons effectivement extrait 40 % des hydroperoxydes mais la concentration atteignait 28 à 30 % seulement.

Nous croyons que la raison de cette variation est due au fait que nous avons substitué de l'éther de pétrole au Skellysolve F qui est une fraction d'éther de pétrole aux températures d'ébullition bien limitée mais que nous n'avons pu nous procurer.

En effet, l'influence du type d'éther de pétrole sur la concentration obtenue après extraction est certaine. Par exemple, dans les conditions données par Lundberg, l'indice de peroxydes passe de 660 avant extraction à 1430 ou 1690 après extraction suivant que l'on utilise respectivement de l'éther de pétrole à température d'ébullition inférieure à 40°C ou de l'éther de pétrole aux températures d'ébullition comprises entre 30°C et 60°C.

Le rôle du solvant apolaire se marque encore mieux lorsque l'on remplace l'éther de pétrole par de l'hexane normal. Toujours en appliquant les conditions de Lundberg, l'indice de peroxydes passe alors de 850 avant extraction à 2760 après extraction.

La concentration de l'extrait s'améliore et la quantité d'hydroperoxydes extraite se situe toujours aux environs de 40 %.

Nous constatons cependant que nous ne rejoignons pas encore les résultats de Lundberg et pour obtenir une concentration satisfaisante nous devrions multiplier les extractions.

c) Conclusions.

La méthode de Lundberg entraine de nombreuses extractions - plus de 250 - si l'on désire extraire complètement les hydroperoxydes de la matière grasse.

Dans notre cas, quelques extractions nous auraient cependant déjà fourni un extrait satisfaisant mais les produits que nous substituons au Skellysolve F diminuent la concentration des extraits.

Nous sommes obligés de multiplier les extractions et cette méthode devient très longue.

Les manipulations des méthodes classiques d'extraction des hydroperoxydes sont longues. Si nous les utilisions telles quelles, nous passerions trop de temps à la préparation des hydroperoxydes pour étudier leurs réactions chimiques.

Nous exposons dans les chapitres qui suivent les essais que nous avons effectués et la solution que nous proposons pour raccourcir cette étape de la préparation des hydroperoxydes.

2. Essais d'extraction des hydroperoxydes par solvants.

a) Solvant unique.

Le but de ces essais est de trouver un solvant des hydroperoxydes dans lequel la matière grasse non oxydée se solubilise très peu, et, d'obtenir ainsi deux phases sans engager de grosses quantités de solvant ou de matière grasse.

Nous avons constaté que la matière grasse oxydée à environ 15 % d'hydroperoxydes était soluble en toutes proportions avec les hydrocarbures, avec les alcools inférieurs (méthanol, éthanol, isopropanol, isobutanol), avec l'alcool benzylique, avec l'acétone, le diacétone-alcool, avec l'aniline, la pyridine et la diméthylformamide.

Par contre, la même matière grasse était peu soluble dans l'éthylène glycol et le propylène glycol.

Nous avons effectué, à température ambiante, 20°C, des extractions, en ampoule à décanter, avec ces solvants.
Pour chaque extraction les volumes de solvant et de matière grasse mis en présence sont égaux.

Après extraction à l'éthylène glycol comme au propylène glycol, la concentration des hydroperoxydes, était de 27 % et le rapport de la quantité extraite à celle engagée était de 10 %.

L'enrichissement en hydroperoxydes est donc réel mais il est faible et la quantité extraite reste minime.

Nous n'avons pas retenu ce moyen de purifier les hydroperoxydes d'autant plus que la démixion des phases est pénible à température ambiante. C'est un inconvénient lorsque l'on désire obtenir rapidement des quantités importantes d'hydroperoxydes purifiés.

L'extraction à l'éthylène ou au propylène glycol n'améliore pas les rendements habituels des procédés cités par la littérature.

L'emploi d'un solvant unique n'apporte donc pas d'avantages appréciables. En effet, la séparation entre les glycols que nous avons utilisés et la matière grasse oxydée qu'ils ont extraite ne peut avoir lieu par évaporation. Il faut procéder à une deuxième extraction. Il faut non seulement hydrater cette phase au point de faire surnager la matière grasse, mais si la démixion est pénible ou si l'opération doit être quantitative, il faut encore ajouter un solvant pour extraire la matière grasse oxydée du glycol.

Le bénéfice du solvant est donc illusoire.

b) Plusieurs solvants.

L'échec de l'extraction par solvant unique nous oblige à voir la purification des hydroperoxydes sous la forme d'une séparation des fractions oxydée et non oxydée de la matière grasse entre un solvant polaire et un solvant non polaire.

Parmi les premiers, on peut ranger les alcools dont la polarité est d'autant plus marquée que la chaîne hydrocarbonée est plus courte et qu'ils sont plus hydratés.

Parmi les seconds, citons les dérivés d'hydrocarbures tel le tétrachlorure de carbone ou les hydrocarbures eux-mêmes tel l'hexane-normal d'utilisation courante.

c) Choix du solvant.

Les alcools que nous avons choisis sont le méthanol, l'éthanol et l'iso-propanol hydratés.

Après extraction, ces alcools dont la température d'ébullition ne dépasse pas 98°C, sous pression atmosphérique, peuvent être éliminés facilement sans détruire les hydroperoxydes.

Avec l'hexane-normal ou le tétrachlorure de carbone ils vont former des paires de solvants polaires - non polaires que nous allons étudier pour mettre en évidence celle qui extrait les hydroperoxydes les plus purs.

Nous n'envisageons ici que l'aspect qualitatif ; lui seul est essentiellement lié au type de solvant.

Remarquons cependant que, pour chacun d'eux, la concentration de l'extrait varie aussi suivant la polarité conférée par la quantité d'eau d'addition - nous le verrons plus loin avec précision.

Pour neutraliser cette influence il est nécessaire d'effectuer les essais à concentrations en eau dans l'alcool égales.

Cette condition soulève des difficultés lors de la réalisation pratique des essais.
En effet, à teneur en eau égale, les alcools dissolvent d'autant plus de phase non polaire que leur chaîne hydrocarbonée est plus longue.

S'il fallait respecter la proportion moléculaire d'eau dans l'isopropanol comme dans le méthanol, les poids spécifiques étant sensiblement égaux, le volume total des solvants mis en oeuvre lors d'une extraction à l'isopropanol serait un facteur suffisant pour rejeter cet alcool.

Nous avons préféré comparer la concentration des extraits en maintenant le volume des phases alcool-eau constant après extraction, c'est-à-dire en faisant croître la concentration en eau avec la longueur de la chaîne alcoolique.
Cette technique de travail n'infirme pas les conclusions. Bien au contraire, il apparaît nettement, malgré l'augmentation de l'hydratation et par conséquent de la polarité, que les alcools extraient des hydroperoxydes d'autant moins purs que la chaîne hydrocarbonée alcoolique est plus longue.

Les résultats que nous publions, valables à température ambiante, permettent de choisir la paire de solvants la plus adéquate pour réaliser la meilleure extraction qualitative.

Concentration initiale des hydroperoxydes : 16 %

Solvants	Concentration après extraction.	Concentration finale / Concentration initiale.
Méthanol - hexane-normal	60,8 %	3,8
Méthanol - tétrachlorure de carbone	33,6 %	2,1
Ethanol - hexane-normal	54 %	3,38
Ethanol - tétrachlorure de carbone	21,8 %	1,36
Isopropanol - hexane-normal	31 %	1, 94
Isopropanol - tétrachlorure de carbone	démixion pénible	----

d) Conclusion.

Parmi les solvants : méthanol ou éthanol ou isopropanol hydratés et hexane-normal ou tétrachlorure de carbone, c'est le méthanol hydraté et l'hexane-normal qui permettent d'extraire les hydroperoxydes les plus purs avec un volume minimum de solvants.

Chapitre II.

EXTRACTION AU METHANOL HYDRATE — HEXANE-NORMAL

1. Influence de l'eau.

Les extractions dont nous allons donner les résultats ont été réalisées à température constante, 20°C.

Le rapport pondéral $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ était constant

La quantité d'eau ajoutée croît d'essais en essais. Elle passe de 2 ml à 13 ml pour 80 ml de méthanol et le rapport

$\frac{\text{ml eau}}{\text{mole méthanol}}$ croît de 1,01 à 6,56.

La concentration en hydroperoxydes avant extraction était de 16%.

Nombre de ml d'eau pour 80 ml méthanol	Rapport $\frac{\text{ml eau}}{\text{mole méthanol}}$	Concentration de l'extrait	Hydroperoxydes $\frac{\text{Quant. extraite}}{\text{Quant. initiale}}$
	x	y	y'
2	1,010	38 %	72 %
3	1,515	45 %	70 %
5	2,525	56 %	64 %
7	3,530	63 %	61 %
8	4,040	65 %	57,5 %
10	5,050	70 %	55 %
12	6,060	72 %	53 %
13	6.560	75 %	52 %

Ces résultats sont portés sur les graphiques qui suivent.(Fig.7 et 8)

Fig. 7

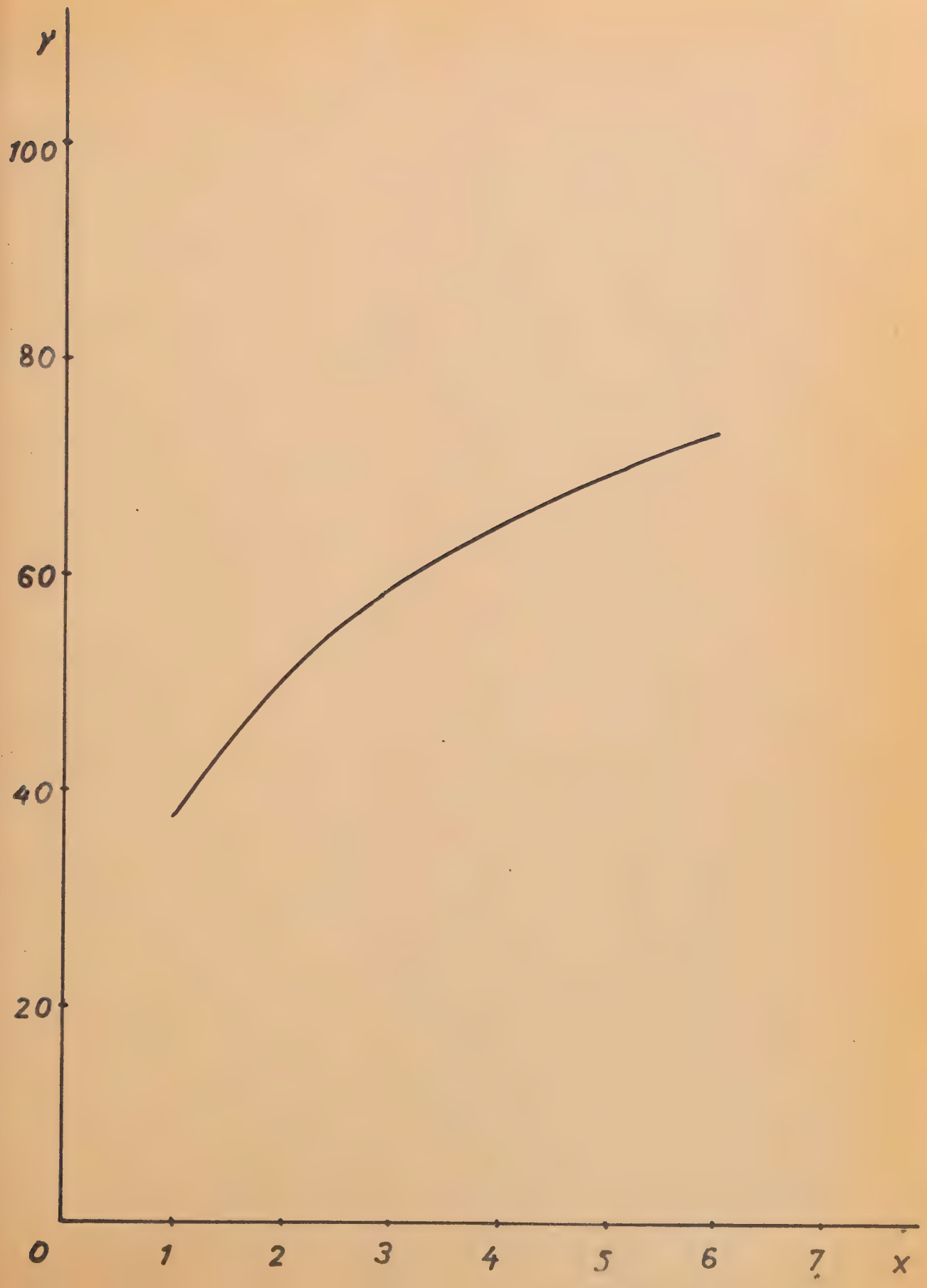
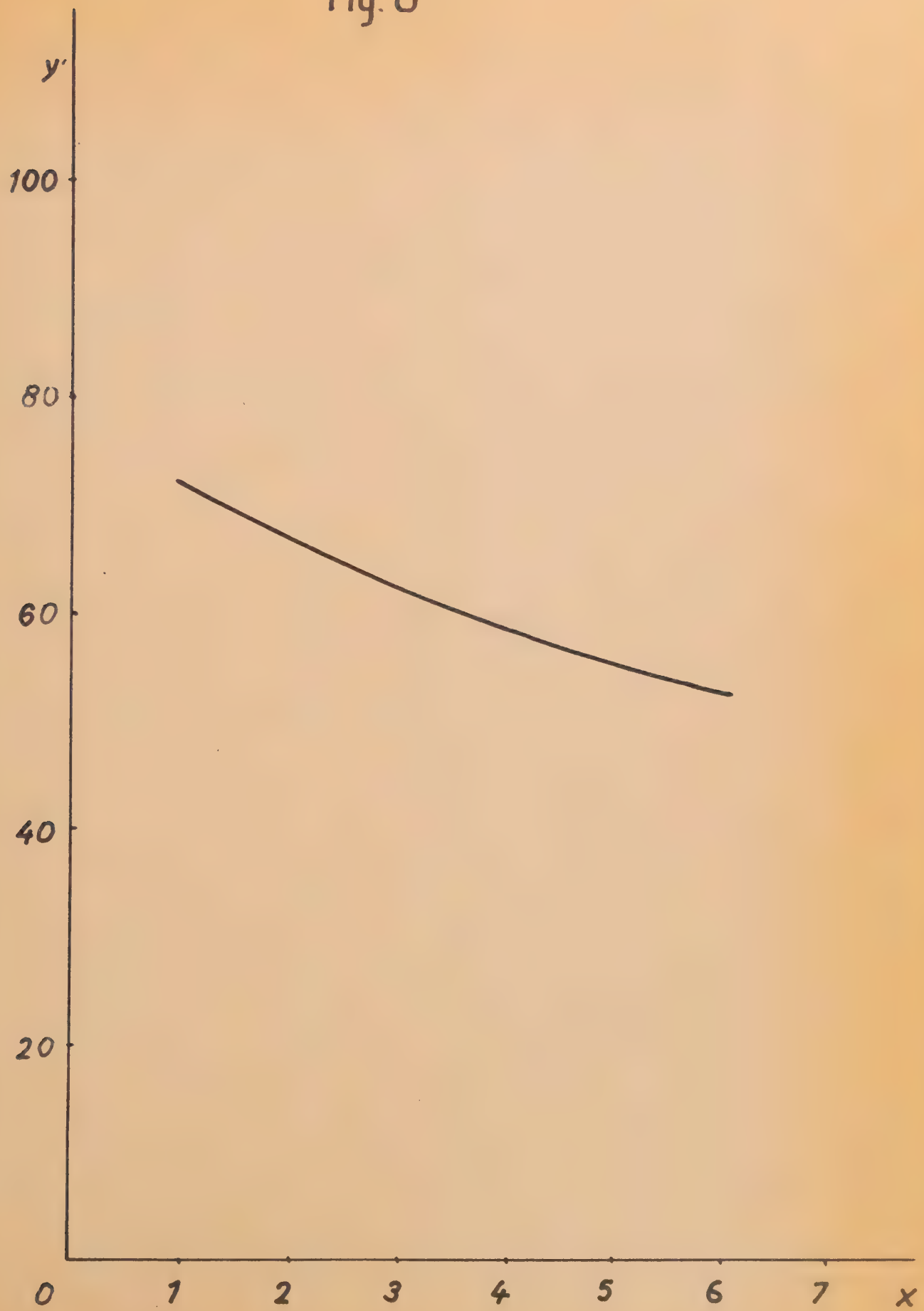


Fig. 8



Conclusions.

A température constante et lorsque le rapport pondéral $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ est constant, la fraction d'hydroperoxydes passant dans l'extrait diminue lorsque la teneur en eau dans l'alcool augmente et bien que le rapport $\frac{\text{méthanol + eau}}{\text{hexane + matière}}$ $\frac{\text{-normal}}{\text{grasse}}$ dont nous verrons le rôle plus loin, croisse.

La concentration de l'extrait, indépendante de ce dernier rapport mais étudiée dans les mêmes conditions, augmente avec l'accroissement de la teneur en eau.

2. Influence de la température.

Nous avons voulu rechercher l'influence de la température sur la concentration et la quantité des hydroperoxydes extraits. Toutes conditions étant égales, les essais ont été effectués à 20°C et 35°C, les quantités d'eau ajoutées au méthanol étaient de 9 ml et 11 ml pour 80 ml de méthanol.

La concentration des hydroperoxydes avant extraction était de 13,1 %.

Concentration après extraction.

Température d'extraction	9 ml eau/80 ml méthanol	11 ml eau/80 ml méthanol
20°C	62 %	64 %
35°C	64 %	65 %

Rapport de la quantité d'hydroperoxydes extraite à la quantité initiale.

Température d'extraction	9 ml eau/80 ml méthanol	11 ml eau/80 ml méthanol
20°C	57 %	54 %
35°C	57,5 %	54 %

Conclusions.

Des variations de température assez importantes n'influencent pas fortement la concentration ni la quantité des hydroperoxydes extraits.

Nous veillerons cependant à maintenir la température constante au cours d'essais comparatifs parce qu'elle influence le temps de démixion des phases.

3. Influence des proportions de solvants.

Nous distinguerons deux rapports pondéraux :

1) $\frac{\text{méthanol + eau}}{\text{hexane normal + matière grasse.}}$

2) $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse.}}$

On ne peut étudier l'influence de ces rapports que si les autres facteurs restent constants, c'est-à-dire à teneur en eau, à température, à concentration initiale fixées.

Dans ce cas, le premier rapport influence la quantité d'hydroperoxydes extraite et non la concentration de l'extrait à la condition qu'il reste compris entre les valeurs limites correspondant à la formation ou à la disparition des deux phases en équilibre.

1) Variation du rapport $\frac{\text{méthanol + eau}}{\text{hexane-normal + matière grasse}}$.

Teneur en eau, concentration initiale, température et $\frac{\text{hexane-norm}}{\text{matière gra}}$

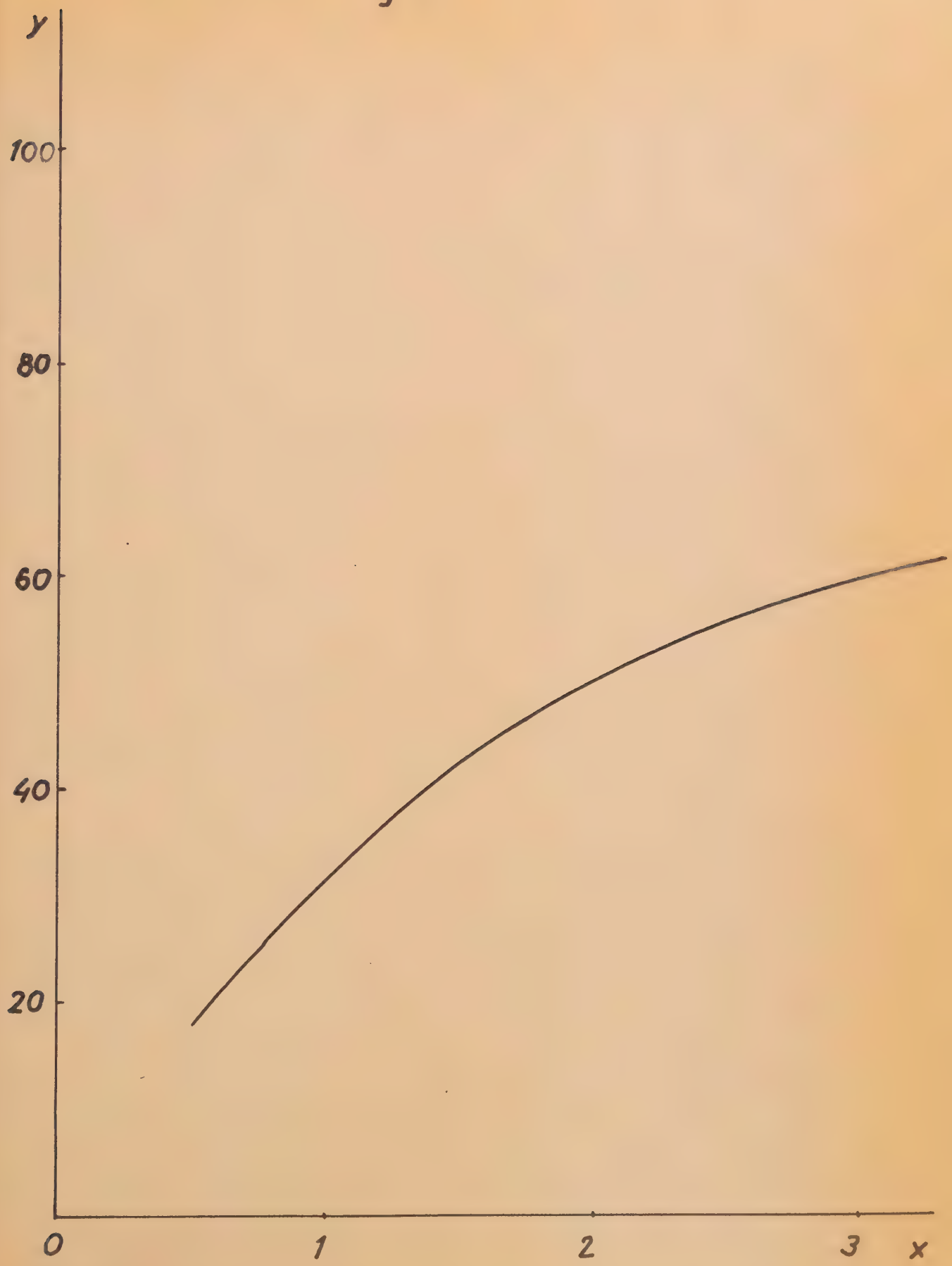
étant constantes.

Valeur du rapport $\frac{\text{méthanol + eau}}{\text{hexane-normal + matière grasse}}$ x	Hydroperoxydes $\frac{\text{Quantité extraite}}{\text{Quantité initiale}}$ y
3,13	62 %
3	61 %
2,92	60 %
2,76	58 %
2,65	57,5 %
2,43	56 %
2,11	52 %
1,5	44 %
1	32,5 %
0,5	18 %

La proportion d'hydroperoxydes extraits diminue lorsque le rapport décroit.

Ces résultats ont été portés sur le graphique qui suit. (Fig. 9).

Fig. 9



2) Variation du rapport $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$

La proportion d'hydroperoxydes extraits est peu influencée par les variations du rapport $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$.

$\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$	Hydroperoxydes $\frac{\text{quantité extraite}}{\text{quantité initiale}}$
2	27,5 %
6	28,5 %
20	37 %

La concentration des extraits reste constante.

Pour diminuer la quantité de solvants mise en oeuvre on peut donc utiliser des rapports $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ faibles sans nuire exagérément à la quantité d'hydroperoxydes extraits.

4. Influence de la concentration initiale des peroxydes.

Les extractions destinées à montrer l'influence de la concentration initiale des peroxydes ont été faites les autres facteurs (température, teneur en eau de l'alcool, rapports $\frac{\text{méthanol + eau}}{\text{hexane-normal + matière grasse}}$ et $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$) constants.

Les résultats sont exprimés en fractions molaires.

Concentration des hydroperoxydes avant extraction	Concentration des hydroperoxydes après extraction
x	y
10 %	58 %
11, 4 %	60 %
12,6 %	60,1 %
12,7 %	62,6 %
14,2 %	66,2 %
15 %	64 %
15 %	71,4 %
17,3 %	75 %
18 %	76 %

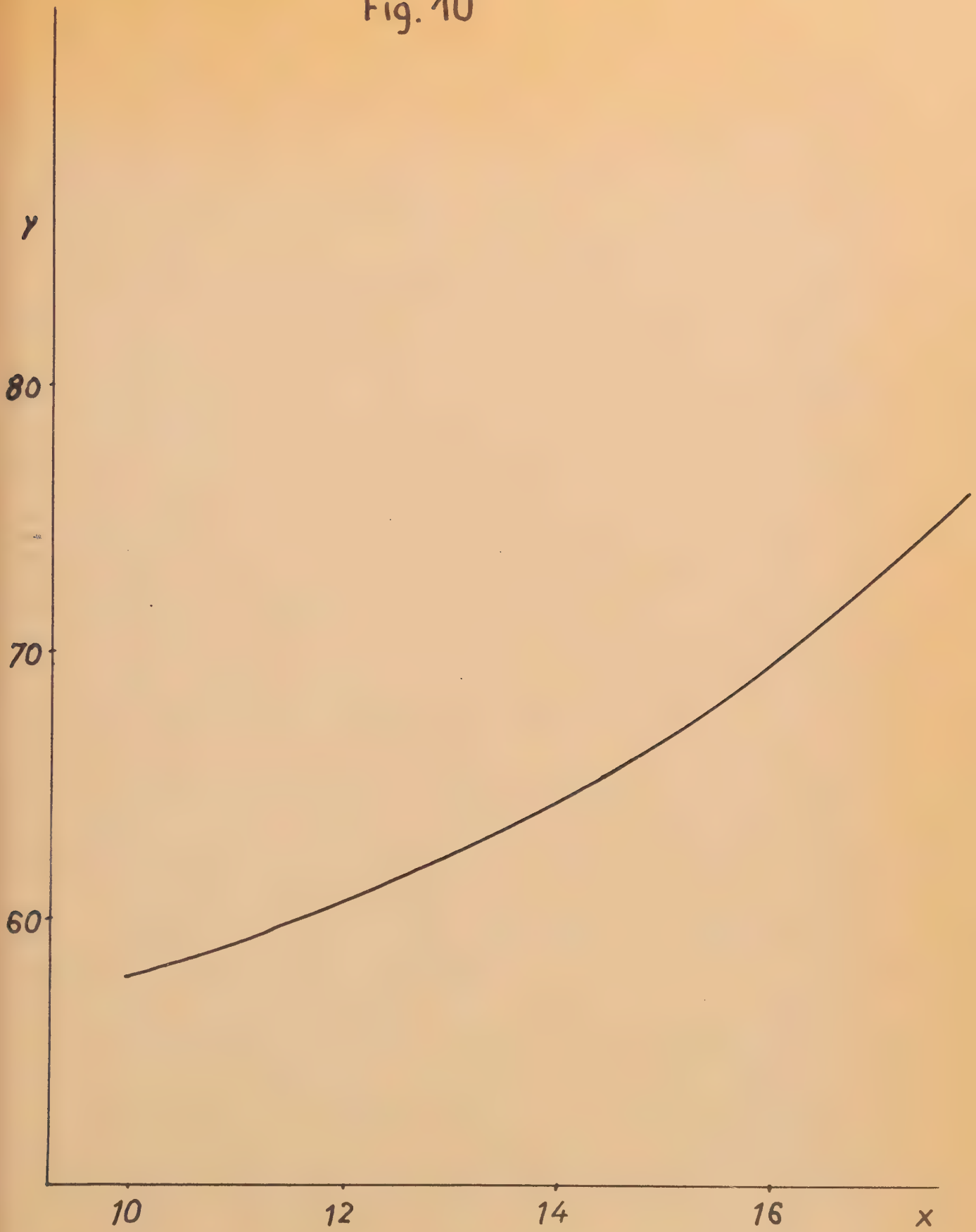
Ils ont été portés sur le graphique qui suit. (Fig. 10).

Les chiffres ci-dessus montrent qu'une matière grasse contenant environ 15 % d'hydroperoxydes après oxydation peut être fortement enrichie en hydroperoxydes par une seule extraction. On atteint ainsi une concentration de 65 % à 80 % en hydroperoxydes les valeurs les plus élevées provenant des matières grasses initialement les plus oxydées.

L'extraction des matières grasses a plus de 60 % d'hydroperoxydes donne les résultats suivants :

Concentration avant extraction	Concentration après extraction
62 %	78 %
72 %	86,7 %

Fig. 10



5. Conclusions.

La paire de solvants la plus adéquate pour l'extraction des hydroperoxydes est celle formée par le méthanol aqueux et l'hexane-normal. L'augmentation de la teneur en eau de l'alcool favorise l'extraction d'hydroperoxydes plus purs, cependant, un méthanol trop hydraté entraîne souvent des difficultés de démixion des phases. Il présente aussi un autre inconvénient : il n'extrait qu'une faible quantité des hydroperoxydes, à moins d'employer des volumes considérables de solvants.

Nous utiliserons un méthanol contenant 12 ml d'eau par 80 ml d'alcool (rapport moléculaire $\frac{\text{méthanol}}{\text{eau}} = 3$).

Vis-à-vis du rapport pondéral $\frac{\text{méthanol + eau}}{\text{hexane-normal + matière grasse}}$, le rapport pondéral $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ a peu d'influence sur la proportion d'hydroperoxydes extraits ; pour diminuer les volumes totaux de solvants nous fixerons ce rapport à 2.

Nous travaillerons à température ambiante et, pour obtenir les hydroperoxydes les plus concentrés après une première extraction, nous extraierons la matière grasse oxydée au degré le plus élevé, autorisé par les règles que nous avons vues plus haut, au chapitre II de la première partie.

Pour nos travaux nous recherchons des hydroperoxydes dont la concentration dépasse 80 %. Ce niveau est atteint après deux ou trois extractions qui peuvent s'effectuer, par opération discontinue, en ampoule à décanter, si la quantité finale d'hydroperoxydes est peu importante.

Chapitre III.

ETUDE DE L'EXTRACTION EN CONTINU (51)

Si l'on estime qu'il faut, en moyenne, 1 gramme de matière grasse pour effectuer une analyse par voie chimique classique, l'extraction de 16 grammes de matière grasse à 80 % d'hydroperoxyde suffit à 8 analyses faites en double, permettant 4 mesures différentes avant et après le traitement dont nous voudrions connaître l'effet.

L'obtention de cette quantité par traitement en ampoule à décanter exige la mise en oeuvre de 3 litres environ de solvants.

La purification de quantités plus importantes d'hydroperoxydes occuperait la majeure partie du temps des manipulations si elle était effectuée par ce procédé.

Cette opération doit se dérouler en continu dans un appareil qui exige peu de manipulations et un minimum de solvants.
La colonne à plateaux rotatifs où l'extraction a lieu à contre-courant répond à ces critères.

Nous allons exposer la technique et les essais qui nous ont conduits à la conception d'un extracteur du type de la colonne de Scheibel destinée à la purification des hydroperoxydes.

1. Base théorique.

a) Généralités.

L'extraction est un transfert de matières qui implique au moins deux phases et trois constituants.

Dans le cas le plus simple, on aura :

A = le constituant agissant comme diluant,

C = le constituant à extraire ou soluté,

B = le solvant d'extraction.

Nous envisageons ce transfert dans le cas où il se déroule de façon isotherme et isobare.

L'étude de l'extraction est destinée à déterminer le nombre d'extractions théoriques et les quantités de solvants nécessaires pour obtenir, à partir d'un produit qualitativement et quantitativement défini, un extrait, ici des hydroperoxydes, et un raffinat aux caractéristiques de composition imposées.

Une extraction théorique consiste en une mise en équilibre de concentrations dans des conditions données.

Les prévisions des équilibres entre les composés, répartis dans les deux phases, sont déduites, le plus souvent, de données expérimentales et non pas de considérations mathématiques simples.

C'est par l'analyse chimique des phases obtenues au cours d'extractions préliminaires que l'on connait la répartition de A, B, C et spécialement l'enrichissement de C dans B.

Il en résulte que la détermination du nombre d'extractions doit s'effectuer, dans la plupart des cas, par construction graphique sur le diagramme d'équilibre des phases dont chaque point définit la composition d'un mélange de A, B, C.

Par contre, quelles que soient les méthodes de prévision des équilibres, les quantités de solvants peuvent toujours se calculer simplement à partir d'un bilan de matière.

b) Rôle de la sélectivité.

La détermination du nombre d'extractions théoriques à partir de données strictement expérimentales peut parfois s'effectuer sans construction graphique, à la condition que la sélectivité, c'est-à-dire le rapport

$$S_e = \frac{x_{1E} \cdot (1 - x_{1R})}{(1 - x_{1E}) \cdot x_{1R}}$$

où $x_{1R} = \frac{(C)}{(A) + (C)}$ dans le raffinat et

$x_{1E} = \frac{(C)}{(A) + (C)}$ dans l'extrait en équilibre avec le raffinat

soit constant dans l'intervalle des concentrations étudiées, (A) et (C) désignant le nombre de moles de A et de C.

Dans ce cas particulier, le nombre d'extractions théoriques, n , est fixé par l'équation

$$n = \frac{\log \frac{x_{1E}}{1-x_{1E}} - \log \frac{x_{1R}}{1-x_{1R}}}{\log S_e} - 1$$

log désignant le logarithme décimal.

Cette expression peut être facilement établie en observant l'identité qui existe entre la sélectivité et la volatilité relative, utilisée en distillation.

x_{1R} et x_{1E} expriment, l'un pour le raffinat, l'autre pour l'extrait le rapport entre le nombre de moles du soluté et le nombre de moles de diluant et de soluté se trouvant dans le raffinat ou dans l' extrait, sans tenir compte du nombre de moles du solvant.

x_{1R} et x_{1E} expriment donc ainsi la concentration molaire du soluté dans le raffinat et dans l'extrait envisagés comme des mélanges binaires de diluant et de soluté.

La concentration molaire du diluant vaut donc

$$1 - x_{1R} = x_{2R} \text{ , dans le raffinat}$$

$$1 - x_{1E} = x_{2E} \text{ , dans l'extrait}$$

et $$S_e = \frac{x_{1E} \cdot x_{2R}}{x_{2E} : x_{IR}}.$$

Cette valeur est identique à la volatilité relative,

$$\alpha_{1-2} = \frac{Y_1 \cdot X_2}{Y_2 \cdot X_I}$$

utilisée en distillation pour deux composés qui doivent être séparés,

X_I et X_2 étant les fractions molaires des composés 1 et 2 dans la phase liquide, c'est-à-dire dans le résidu de la cuve de distillation, analogue au raffinat en extraction ,

Y_I et Y_2 étant les fractions molaires des composés 1 et 2, dans la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide, c'est-à-dire dans le distillat analogue à l'extrait en extraction.

Lorsque la volatilité relative est constante, dans l'intervalle des concentrations étudiées, on calcule le nombre de plateaux théoriques, n, par l'équation de Fenske.

$$\frac{X_{ds}}{1-X_{ds}} = \alpha^{n+1} \frac{X_c}{1-X_c}$$

d'où l'on tire en utilisant les logarithmes décimaux

$$n = \frac{\log \frac{X_{ds}}{1-X_{ds}} - \log \frac{X_c}{1-X_c}}{\log \alpha} - 1$$

avec X_c et X_{ds} désignant les fractions molaires du composé recherché, respectivement dans le résidu de la cuve de distillation et dans le distillat.

La notion de "plateau théorique" en distillation étant analogue à celle d"extraction théorique" en extraction, on voit que l'expression du nombre d'extractions théoriques, donnée ci-dessus, lorsque la sélectivité est constante, est parfaitement fondée.

Dans le cas de l'extraction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle, nous montrerons plus loin, en recherchant le nombre d'extractions théoriques, que la sélectivité était variable et que nous ne pouvions pas appliquer cette formule.

c) Les diagrammes.

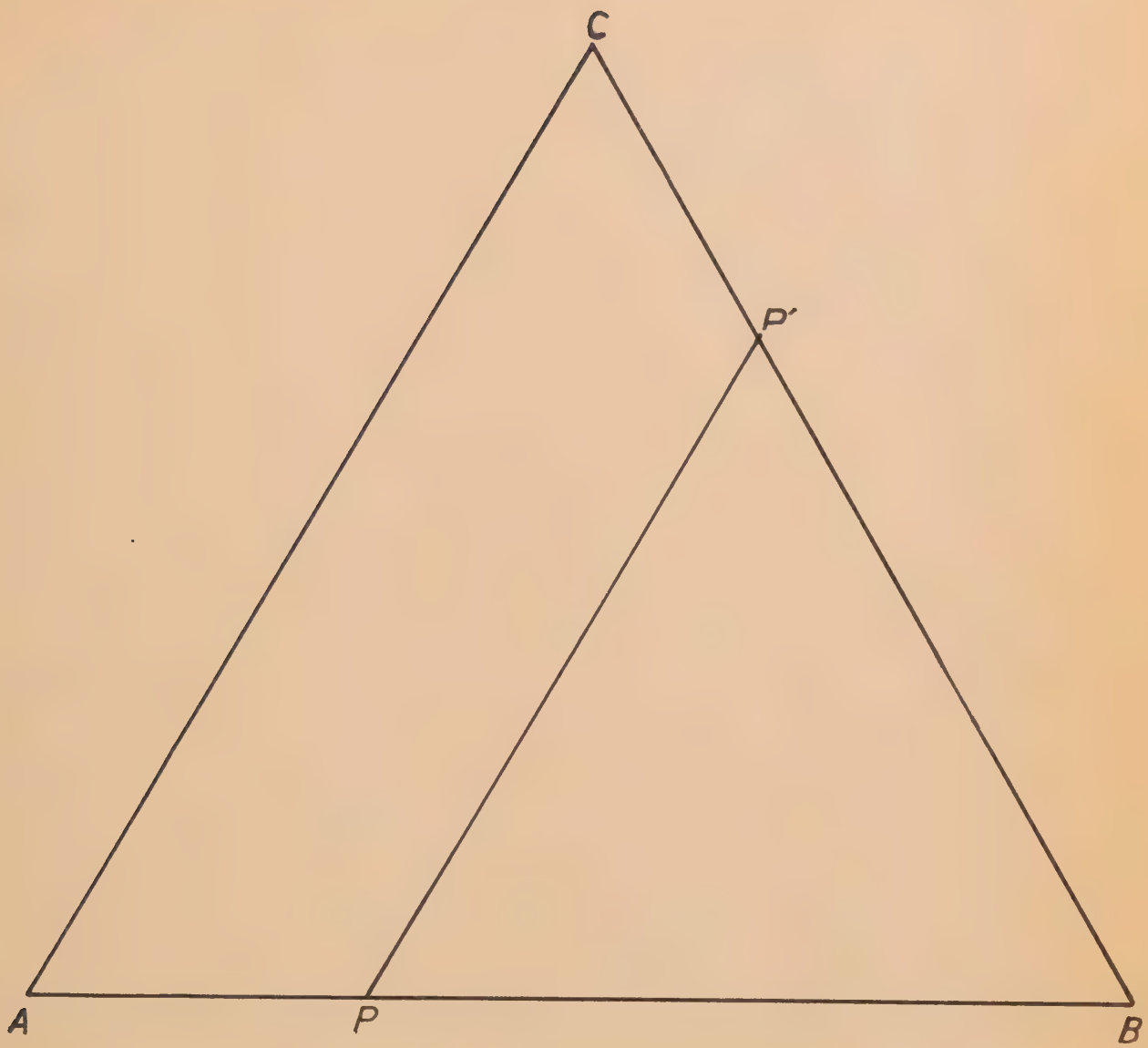
La transposition graphique des données expérimentales propres à l'équilibre des trois constituants dans chacune des deux phases, s'effectue sur des diagrammes triangulaires, équilatéral ou rectangle, ou sur un plan rapporté à deux axes coordonnés rectangulaires.

Sur le diagramme triangulaire, généralement équilatéral, chacun des composés purs - à 100 % - est représenté par l'un des sommets, et, les points, situés sur les deux côtés qui y aboutissent, marquent tous les mélanges possibles du composé correspondant avec l'un ou l'autre des deux autres constituants, l'expression des concentrations pouvant se faire soit en fractions pondérales soit en fractions molaires.

Pour chacun des constituants, il existe donc deux points marquant une même concentration sur deux côtés du triangle, si l'on envisage seulement des mélanges binaires. Sur la figure 11, ce sont, par exemple, les points P et P' pour le constituant B.

Mais dans le cas des mélanges ternaires, il existe un lieu géométrique, c'est-à-dire une infinité de points représentatifs d'une concentration constante en l'un des composés ; c'est la droite PP' qui joint les deux points précédents et qui est parallèle au troisième côté du triangle.

Fig. 11



Tout point intérieur du triangle est à l'intersection de trois parallèles aux côtés. La position de ces droites, par rapport au sommet opposé, définit donc complètement la composition du mélange en chacun des trois constituants.

Si A est le diluant, B, le solvant, C, le soluté, on voit sur la figure 12 que le point 1 représente un mélange ternaire comprenant

7,5 % de A

20,0 % de B

72,5 % de C.

L'analyse des phases en équilibre permet de situer, sur la figure 13, des points tels que :

a_1, a_2,.. a_n correspondant à la phase riche en diluant, respectivement en équilibre avec

b_1, b_2,.. b_n correspondant à la phase riche en solvant.

Les droites a_1b_1, a_2b_2,.. a_nb_n sont les droites d'équilibre.

Comme on peut le voir, a_1 et b_1 ont été déterminés dans un mélange binaire de A et B, en l'absence de C.

Les points P compris entre a_n et b_n représentent des mélanges ternaires formant deux phases, l'une de composition fixée par a_n, l'autre fixée par b_n, dont on mesure les proportions par le rapport des segments b_nP pour a_n et a_nP pour b_n.

Fig. 12

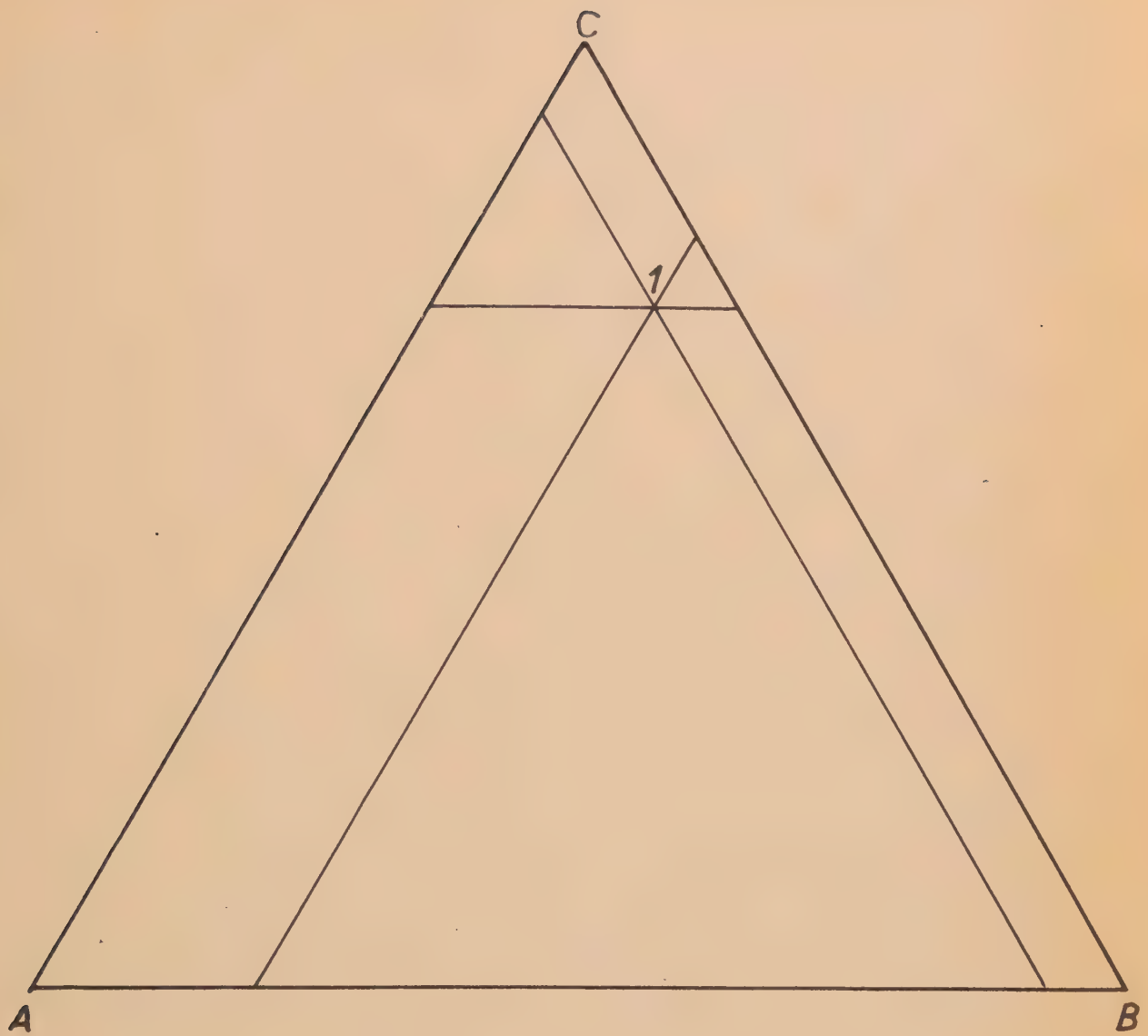
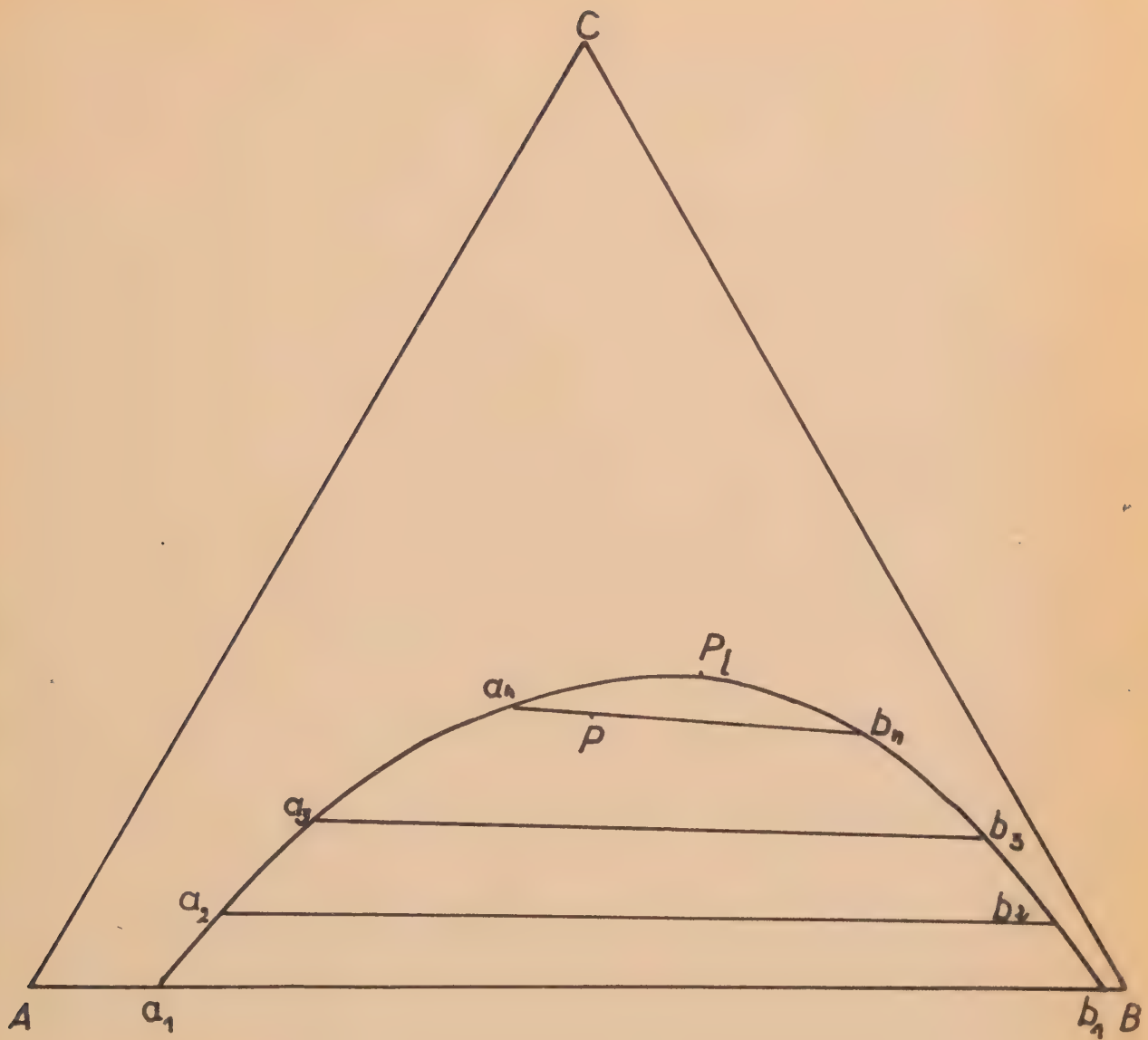


Fig. 13



Il existe un point pour lequel la composition des phases est infiniment voisine, c'est le point P_L ou point limite.

Par a_1, a_2, ... a_n, P_1, b_n, ... b_2, b_1, on peut faire passer une courbe appelée courbe de sulubilité.
Elle marque le passage des systèmes à une seule phase, à ceux comprenant deux phases ternaires. Elle délimite donc la zone des mélanges qui donnent lieu à une extraction.

A côté des diagrammes triangulaires, on trouve d'autres modes de représentation graphique pour étudier les extractions.
Ce sont les diagrammes à deux axes coordonnés rectangulaires tel que le diagramme de Jänecke.

Ce diagramme porte, en abscisses, le rapport

$$x' = \frac{(C)}{(A) + (C)}$$

et, en ordonnées, le rapport

$$y = \frac{(B)}{(A) + (C)}$$

(A), (B), (C) étant soit les poids, soit le nombre de moles de A, B, C ; on a aussi

$$x = \frac{x_C}{x_A + x_C}$$

$$y = \frac{x_B}{x_A + x_C}$$

x_A, x_B, x_C représentant soit les fractions pondérales soit les fractions molaires de A, B, C.

Il est évident qu'après avoir opéré le choix entre les valeurs pondérales et les valeurs molaires, il faut s'y tenir au cours de la résolution des problèmes.

Sur ce graphique, la courbe de solubilité a la forme représentée sur la figure 14.

Comme sur le diagramme triangulaire, on retrouve les points a_n et b_n correspondant à des phases en équilibre ; les points a représentant les phases riches en diluant, propres aux extraits, les points b marquant les phases riches en solvant, propres aux raffinats.

Les droites conjuguées sont les droites $a_n b_n$ et le point P_L correspond à deux phases de composition infiniment voisine.

Les points a_1 et b_1 dont l'abscisse est nulle ont été déterminés à partir d'un mélange binaire de A et B.

Les points du segment $a_1 b_1$ comme tous les points intérieurs à la courbe de solubilité représentent les mélanges formant deux phases. Chacun d'eux se trouve sur une droite d'équilibre dont les points extrêmes a et b donnent la composition de ces deux phases.

Par les points a_2, a_3, ..., a_n et b_2, b_3, ... b_n on peut tracer des parallèles respectivement à Oy et Ox.

Fig. 14

Ces droites issues de la même paire de points, a_2 et b_2, a_3 et b_3, ... a_n et b_n, se coupent en des points P_2, P_3, ... P_n et à la limite P_L par lesquels passe une courbe appelée courbe conjuguée. Par interpolation sur cette courbe, on détermine les points marquant des phases en équilibre sans encombrer le dessin d'une multitude de droites d'équilibre.

Les représentations graphiques dont nous venons de parler sont utilisées pour suivre l'extraction entre trois constituants.

Si l'on doit étudier une extraction entre quatre constituants, on peut avoir recours à une représentation sur tétraèdre (52).

2. Les hypothèses.

Dans le cas de l'extraction des hydroperoxydes nous distinguons cinq constituants :

1) la matière grasse non oxydée
2) les hydroperoxydes
3) le méthanol
4) l'eau
5) l'hexane-normal

et nous assistons à plusieurs extractions simultanées lors de leur mélange.

L'étude systématique de ces extractions sortait du cadre de notre travail. Elle aurait fait appel à un tracém préliminaire de familles de triangles ou de tétraèdres dont il eut d'ailleurs été difficile de faire ressortir l'extraction des hydroperoxydes (52)

Nous avons dû émettre des hypothèses simplificatrices pour nous rattacher à une représentation graphique utilisée pour 3 constituants.

Nous avons groupé les constituants autres que les hydroperoxydes suivant leur polarité. Nous avons ainsi placé en

A, la matière grasse non oxydée et l'hexane-normal
B, le méthanol et l'eau
C, les hydroperoxydes

Ces hypothèses simplificatrices étaient étayées par les observations faites au cours de l'étude des différents facteurs influençant l'extraction.

La quantité d'eau dans le méthanol est une constante. Elle a été fixée avant l'extraction pour obtenir des hydroperoxydes de pureté déterminée et elle se dissout très peu dans l'hexane-normal et la matière grasse non oxydée.

L'hexane-normal et la matière grasse ou la matière grasse non oxydée - celle-ci est en nette majorité dans la matière grasse de la phase hexane - se comportent de la même façon au cours de l'extraction des hydroperoxydes.
Nous avons montré plus haut que le rapport massique $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ n'influence pas la pureté des hydroperoxydes extraits et s'il varie entre 2 et 6, la quantité d'hydroperoxydes extraits ne varie pratiquement pas.

Les hypothèses donnaient la possibilité de passer à une représentation graphique simple, à la condition de maintenir constants tout au long de l'extraction la teneur en eau du méthanol, le rapport $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ et la température.

Ces conclusions ne viennent pas entraver l'utilisation de l'extraction à contre-courant. En réalité, elles coïncident avec celles que nous avions tirées des essais en discontinu.

3. Choix du diagramme.

Nos hypothèses simplificatrices laissent le choix entre le diagramme triangulaire ou le diagramme de Jänecke pour étudier l'extraction des hydroperoxydes.

Les diagrammes triangulaires présentent l'avantage d'avoir des coordonnées représentant exactement les fractions massiques ou pondérales. La lecture des coordonnées de tout point de ces diagrammes donne immédiatement la composition du mélange qu'il représente.

Mais ces diagrammes conviennent mal lorsque l'un des constituants, les hydroperoxydes dans notre cas, demeure en quantité faible vis-à-vis des deux autres.

Malgré l'évolution des compositions au cours de l'extraction, les points représentatifs se localisent dans une région trop reserrée où il est malaisé de les situer exactement.

Le diagramme de Jänecke, au contraire, répartit les points sur une plus grande surface.
C'est lui que nous avons choisi pour étudier l'extraction des hydroperoxydes.

Le libre choix des unités sur chacun des axes permet d'étaler la courbe et les constructions là où elles étaient confuses sur le diagramme triangulaire.

Par contre, on ne définit la composition d'un mélange qu'en résolvant le système de trois équations.

$$\begin{cases} x = \dfrac{x_C}{x_A + x_C} = \dfrac{(C)}{(A)+(C)} \\ y = \dfrac{x_B}{x_A + x_C} = \dfrac{(B)}{(A)+(C)} \\ x_A + x_B + x_C = 1. \end{cases}$$

x et y sont les coordonnées du point représentatif du mélange sur le diagramme de Jänecke ;

x_A, x_B, x_C sont soit les fractions pondérales, soit les fractions molaires de A, B, C avec

(A), (B), (C) exprimant soit les poids, soit les nombres de moles de A, B, C suivant que l'on désire exprimer la composition pondérale ou la composition molaire du mélange.

En outre, sur le diagramme de Jänecke, les segments des droites d'équilibre compris entre leurs extrémités sur la courbe d'équilibre et un point quelconque ne représentent pas les proportions des phases en présence.

4. Le diagramme de Jänecke.

Chacune des paires de points situés aux extrémités des droites d'équilibre et par conséquent sur la courbe, représente des phases en équilibre, issues de mélanges dont, à priori, nous pouvons librement varier la composition pour multiplier les points de la courbe et mieux distinguer son tracé.

Cependant le tracé de la courbe d'équilibre doit se faire en respectant les constantes qui influencent l'extraction. Ici, la température est de 20°C, le rapport moléculaire $\frac{\text{méthanol}}{\text{eau}} = 3$ (12 ml. d'eau par 80 ml de méthanol)

et $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ (en poids) = 2

ainsi que nous l'avons choisi plus haut.

Il apparait ainsi que nous sommes limités par différents facteurs.

Tout d'abord, celui de la concentration initiale en hydroperoxydes. La matière grasse mise à extraction contient environ 15 % (fraction molaire) d'hydroperoxydes.

Pour le calcul qui va suivre, nous pouvons confondre, pour la matière grasse seule, les fractions pondérales et les fractions molaires qui sont, ici, très voisines.

Nous avons défini plus haut,

A = hexane-normal + matière grasse non oxydée,

B = méthanol + eau,

C = hydroperoxydes.

Nous désignerons par

(A'), le poids de l'hexane-normal

(A"), celui de la matière grasse non oxydée

(B), celui du méthanol + eau

(C), celui des hydroperoxydes.

On a (A') + (A") = (A).

(A) étant le poids de l'hexane-normal et de la matière grasse non oxydée.

Les données fixent l'équation

$$(C) = 0,15 \cdot \left[(A") + (C)\right]$$

L'abscisse du point représentant la matière grasse à 15% d'hydroperoxydes est

$$x = \frac{0,15 \left[(A") + (C)\right]}{(A') + (A") + (C)}$$

Mais d'autre part, le rapport pondéral $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}} = 2$;

donc $\frac{(A')}{(A'') + (C)} = 2$ et

$$x = \frac{0,15 \left[(A'') + (C)\right]}{2 \left[(A'') + (C)\right] + (A'') + (C)} = \frac{0,15}{3}$$

$$x = 0,05$$

C'est l'abscisse limite d'un mélange à 15 % d'hydroperoxydes.

L'autre facteur qui intervient dans la limitation influence l'ordonnée des points des mélanges.

La valeur

$$y = \frac{(B)}{(A) + (C)}$$ correspond

au rapport $\frac{\text{méthanol + eau}}{\text{hexane-normal + matière grasse}}$

dont nous avons montré l'influence prépondérante sur la quantité d'hydroperoxydes extraits.

Si ce rapport augmente, la quantité extraite croît. Mais nous nous heurtons alors en pratique à des difficultés analytiques.

Non seulement la quantité d'hydroperoxydes dans la phase hexane devient très faible, mais toute la phase hexane elle même est en quantité minime vis-à-vis de la phase alcoolique, au point que les mesures deviennent délicates et les erreurs considérables.

La limite du rapport $\frac{\text{méthanol + eau}}{\text{hexane normal + matière grasse}}$ se situe à 6.

Sur le diagramme, la zone des ordonnées supérieures à 6 est donc interdite.

Par contre, l'abscisse limitée à 0,05 lors de la première extraction peut être dépassée en conservant le rapport $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}=2$ mais à la condition de posséder une matière grasse à plus de 15 % d'hydroperoxydes.

Les extraits à 60-70 % en hydroperoxydes issus de la première extraction ont fourni, pour une deuxième extraction, des mélanges dont les points représentatifs avaient des abscisses de 0,2 à 0,25.

La pureté des deuxièmes extraits dépassait 85 % et nous avons arrêté les extractions à ce stade.

L'orientation des droites d'équilibre correspondantes devient de plus en plus horizontale et elle se confond presque avec la courbe ; c'est la région du point limite.

La recherche des points de la courbe d'équilibre est expérimentale ; elle s'est faite par extraction discontinue en ampoule à décanter.

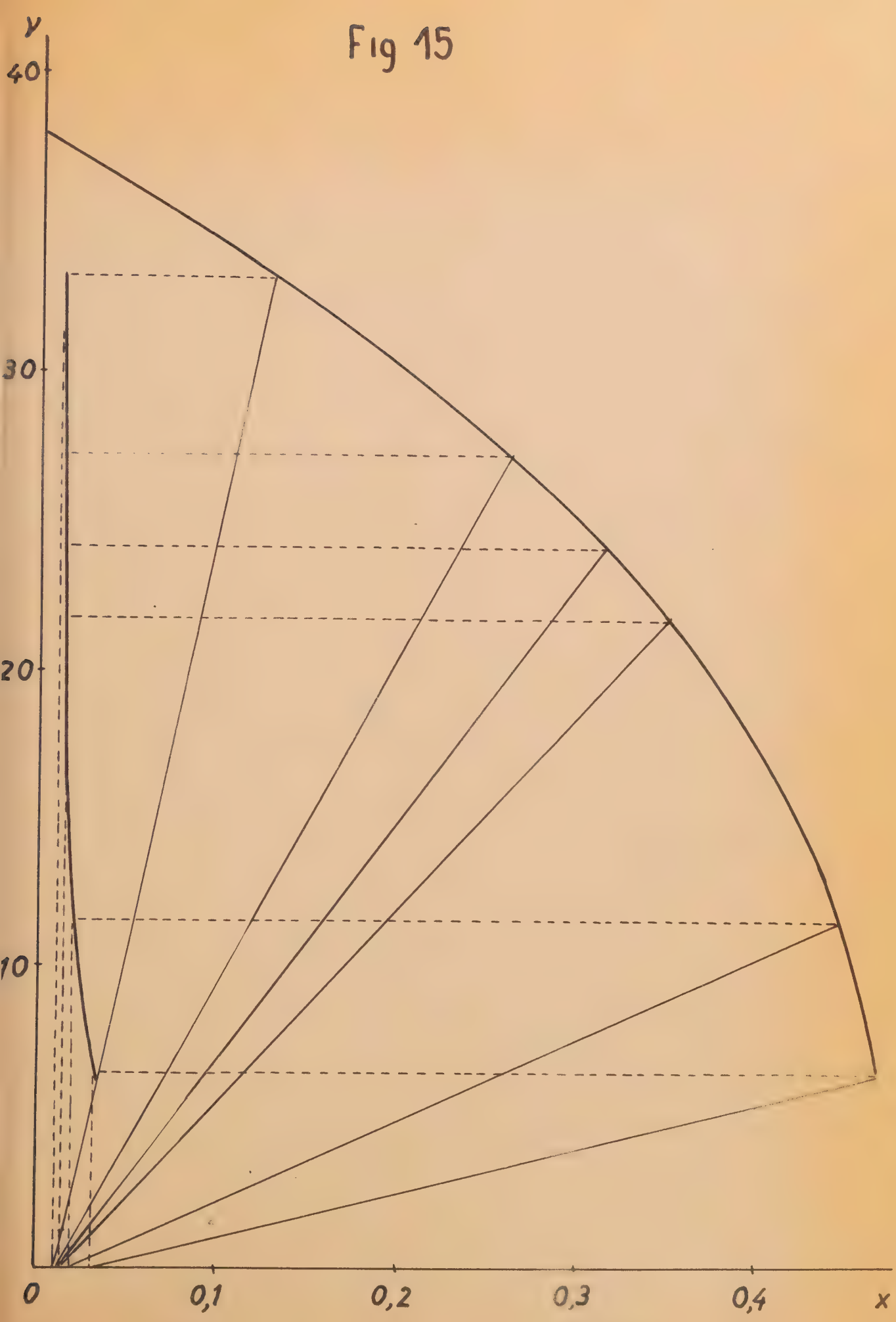
Voici, transposés sous forme de coordonnées du diagramme de Jänecke, les résultats des analyses des phases obtenues lors des extractions à 20°C, avec $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ = 2 et 12 ml eau/80 ml méthanol.

Mélange		Extrait		Raffinat		N° des essais
x	y	x	y	x	y	
0,19	2,4	0,47	6,4	0,03	0,0713	1
0,15	3,5	0,45	11,6	0,018	0,0703	2
0,075	5,2	0,31	24	0,011	0,0515	3
0,05	4,1	0,27	26	0,0105	0,0505	4
0,045	2	0,35	22	0,013	0,061	5
0,0175	2,2	0,13	33	0,01	0,04762	6
0	38	----	----	----	----	7

Les calculs de x et de y ont été effectués à partir de grandeurs pondérales.

Ces points ont été portés sur la figure 15 où nous avons tracé la courbe et les droites d'équilibre de même que la courbe conjuguée.

Fig 15



5. Extraction à contre-courant.

Nous désignons par Ex_1 l'extrait contenant les hydroperoxydes à la concentration de 85 % et par Rt_n le raffinat contenant les hydroperoxydes à 3,2 %.

Les points représentatifs de Ex_1 et Rt_n appartiennent à la courbe de solubilité ; leurs coordonnées (x ; y) sur le diagramme de Jänecke sont, pour Ex_1, (0,47 ; 6,4), pour Rt_n, (0,01 ; 0,04762).

Soit Fd le mélange alimenté, composé d'hexane-normal et de matière grasse ; il n'est pas contaminé par le méthanol aqueux désigné par Sv ; sur le diagramme de Jänecke son ordonnée est donc nulle.

Nous avons vu plus haut que l'abscisse correspondant à une matière grasse oxydée à 15 %, avec le rapport $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}}$ égal à 2, est fixée à 0,05.
Donc Fd se représente par le point de coordonnées (0,05, 0)

Les droites d'équilibre ou la courbe conjuguée qui les remplace, fixent Rt_1, raffinat en équilibre avec Ex_1, et Ex_n, extrait en équilibre avec Rt_n mais nous ignorons le nombre d'extractions théoriques et la quantité de solvants nécessaires pour passer de Ex_1 à Rt_n.

a) Nombre d'extractions théoriques.

Nous avons vu plus haut, en parlant de la prévision des équilibres, que le nombre d'extractions théoriques pouvait être déterminé analytiquement lorsque la sélectivité, S_e, était constante.

Dans le cas des extractions qui ont servi au tracé du diagramme de Jänecke, un calcul rapide d'une grandeur "S_e", identique à la sélectivité, mais qui fait intervenir les fractions pondérales données par l'analyse des phases au lieu des fractions molaires difficiles à calculer à cause de la complexité des mélanges, donne les résultats suivants :

N° des essais	S_e
1	28,6
2	44,5
3	40,4
4	34,9
5	41,0
6	14,8

Il apparait nettement que "S_e" est variable ; dès lors, on peut conclure que la sélectivité n'est pas constante.

La recherche du nombre d'extractions théoriques doit donc être faite graphiquement.

Nous allons présenter la solution dans le cas du diagramme de Jänecke (51).

Le bilan global de matières, appliqué à un extracteur, peut s'écrire

$$(Fd) + (Sv) = (Ex_1) + (Rt_n) ,$$

si (Fd), (Sv), (Ex_1), (Rt_n) désignent cette fois les quantités respectives, soit pondérales, soit molaires, de produit alimenté non contaminé par le solvant, de solvant, d'extrait et de raffinat.

La relation précédente peut aussi s'écrire

$$(Fd) - (Ex_1) = (Rt_n) - (Sv). \quad (a)$$

Si l'on estime qu'un extracteur à contre-courant est composé d'un nombre m d'extracteurs à contre-courant réalisant chacun une extraction théorique, on peut dire qu'il y a m étages d'extraction.

La relation (a) appliquée à un étage p quelconque donne, par récurrence,

$$(Rt_{p-1}) - (Ex_p) = (Rt_p) - (Ex_{p+1})$$

Cette différence constante, (M'), entre un raffinat pénétrant dans un étage théorique d'extraction et l'extrait qui en sort, ne marque pas un stade de l'extraction ; elle n'a qu'une signification algébrique et géométrique.

Sur le diagramme de Jänecke, le point représentant (M') est un pôle, M' commun aux droites passant par $FdEx_1$, ..., $Rt_{p-1}\ Ex_p$, $Rt_p\ \ Ex_{p+1}$, ..., Rt_nSv

Sa localisation est aisée.
Fd, Ex_1, Rt_n sont imposés sur le diagramme ; quant à Sv représentant le solvant pur, il est à l'infini sur l'axe des y.
M' est donc a l'intersection de Ex_1Fd et de la verticale passant par Rt_n.

De même que les droites d'équilibre étaient indispensables pour fixer un extrait Ex_p et un raffinat Rt_p en équilibre, de même la connaissance du point M' est primordiale pour déterminer l'extrait Ex_{p+1} qui fait suite au raffinat Rt_p dans un extracteur à contre-courant.

Au moyen des deux relations $Rt_p = f\ (Ex_p)$ (b)

et $Ex_{p+1} = f\ (Rt_p)$ (c),

on peut trouver le nombre d'extractions nécessaires pour obtenir Ex_1 et Rt_n à partir de Fd.

1) On joint Ex_1 à Fd

Cette droite coupe la verticale passant par Rt_n en M'

2) On applique la relation (b)

Rt_1 en équilibre avec Ex_1 est connu par la droite d'équilibre passant par Ex_1 ou par une construction élémentaire sur la courbe conjuguée que nous avons définie plus haut.

3) On applique ensuite la relation (c)

On joint M' à Rt_1

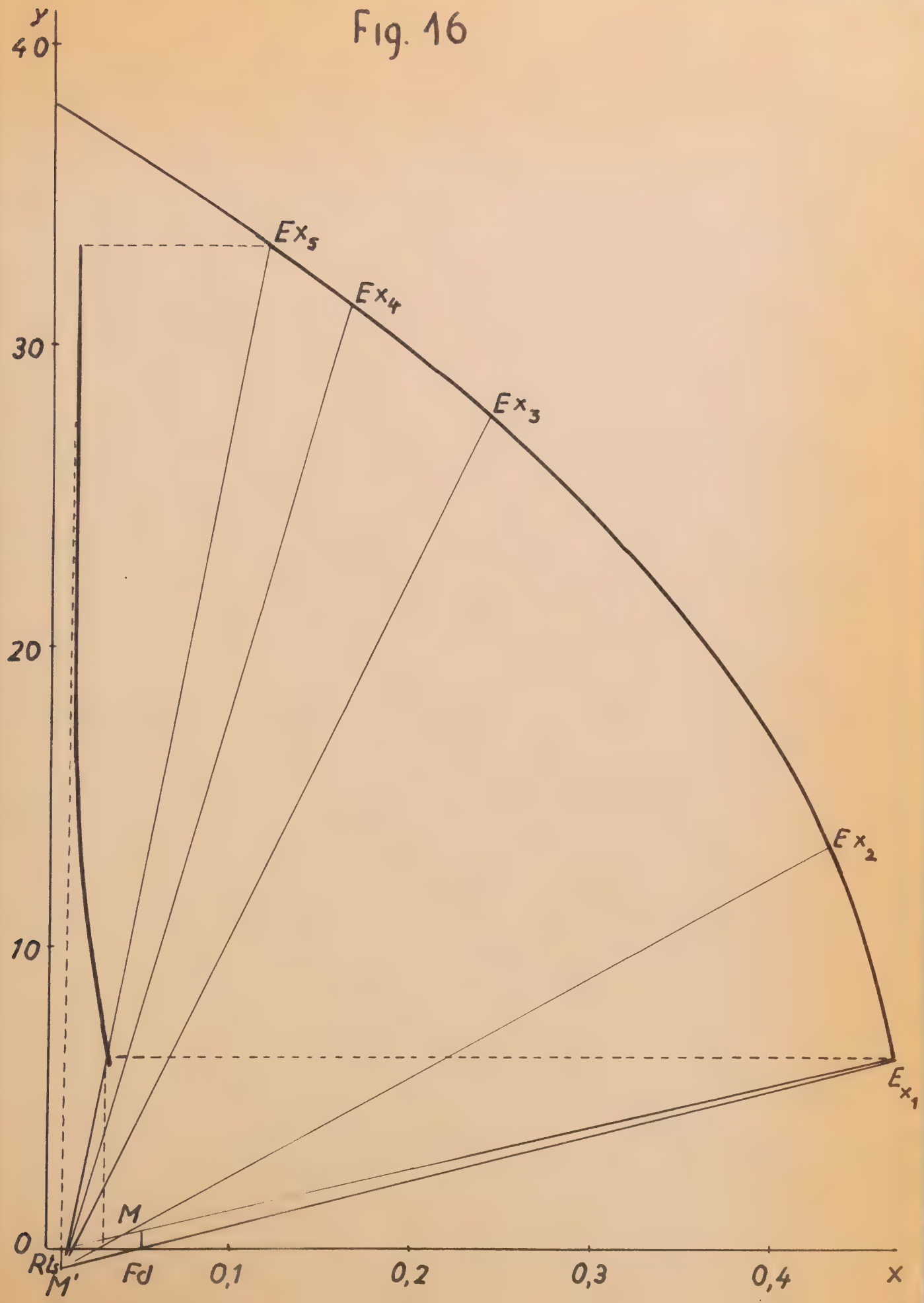
Cette droite coupe la courbe de solubilité en Rt_1 dans la région des raffinats, mais aussi en Ex_2 dans la région des extraits.

4) On applique ainsi successivement la relation (b) puis la relation (c), fixant Rt_2 puis Ex_3, et ainsi de suite jusqu'à ce que le raffinat en équilibre avec Ex_n soit Rt_n fixé ou très voisin de Rt_n, car il est peu probable que le passage de Ex_1 à Rt_n, choisi essentiellement en raison des concentrations en hydroperoxydes, s'effectue par un nombre entier d'extractions.

Sur la figure 16, on peut voir que Ex_n et Rt_n sont Ex_5 et Rt_5.

Il faut donc cinq extractions théoriques à contre-courant pour obtenir l'extrait et le raffinat que nous désirons.

Fig. 16



b) Quantités de solvants.

L'apport de solvant B au produit d'alimentation Fd ne modifie pas son abscisse qui vaut $\frac{(C)}{(A) + (C)}$; seule l'ordonnée, $y = \frac{(B)}{(A) + (C)}$ augmente.

Donc par Fd on élève la verticale qui coupe Ex_1 Rt_5 en M.

La composition correspondant à ce point est celle du mélange méthanol + eau - hexane-normal + matière grasse qui donne, après 5 extractions théoriques à contre-courant avec du méthanol aqueux (12 ml eau/80 ml méthanol), un extrait à 85 % d'hydroperoxydes, un raffinat à 3,2 % d'hydroperoxydes, à partir d'une matière grasse oxydée à 15 % et diluée dans de l'hexane-normal selon le rapport $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}} = 2$, l'opération ayant lieu à 20°C.

Les coordonnées du point M sont : $x = 0,05$

$y = 0,6$

En résolvant le système d'équation

$$\begin{cases} x = 0,05 = \dfrac{x_C}{x_A + x_C} \\ y = 0,6 = \dfrac{x_B}{x_A + x_C} \\ x_A + x_B + x_C = 1 \end{cases}$$

on trouve que la composition en M est la suivante (en fraction pondérale)

$x_A = 0,59375$

$x_B = 0,37500$

$x_C = 0,03125$

c'est-à-dire que la fraction pondérale de l'hexane-normal = 0,41680

et celle de la matière grasse =0,20820

De la même façon, on trouve que la composition en Ex_1 (0,47 ; 6,4) est

$x_A = 0,07150$

$x_B = 0,86500$

$x_C = 0,06350$

La fraction pondérale de l'hexane-normal = 0,06040

celle de la matière grasse = 0,07460

et, en Rt_5 (0,01 ; 0,04762)

$x_A = 0,94486$

$x_B = 0,04560$

$x_C = 0,00954$

La fraction pondérale de l'hexane-normal = 0,65640

celle de la matière grasse= 0,29800.

Un bilan de matière appliquée à l'un des constituants, les hydroperoxydes, par exemple, permet d'écrire :

$$(M)\ 0{,}03125 = (Ex).\ 0{,}0635 + (Rt).\ 0{,}00954 \qquad (1)$$

$$(M) = (Ex) + (Rt) \qquad (2)$$

Si (M), (Ex) et (Rt) sont respectivement les poids du mélange, de l'extrait et du raffinat.

Si (P) est le poids d'hydroperoxydes que nous désirons obtenir dans la phase alcoolique (l'extrait), nous avons la relation

$$(Ex).\ 0{,}0635 = (P) \qquad (3)$$

La résolution du système des équations (1) (2) (3) donne

$$(Ex) = 15{,}75.\ (P)$$

$$(Rt) = 23{,}40.\ (P)$$

$$\text{et}\quad (M) = 39{,}75.\ (P).$$

Si (P) = 30 grammes, soit le double de la quantité limite par extractions discontinues,

$$(Ex) = 473\ g\ ;\ (Rt) = 702\ g\ ;\ (M) = 1175\ g$$

Le calcul des constituants du mélange M, en fonction des proportions et des poids spécifiques respectifs, montre que le volume de ce mélange vaut 1551 ml soit, à quantité égale d'hydroperoxydes extraits, quatre fois moins de solvants.

6. L'appareil d'extraction.

L'appareil d'extraction, inspiré par la colonne de Scheibel (53), est représenté schématiquement sur la figure 17.

Il se compose d'un tube en verre, long de 1400 mm, disposé verticalement. Le diamètre intérieur mesure 87 mm.

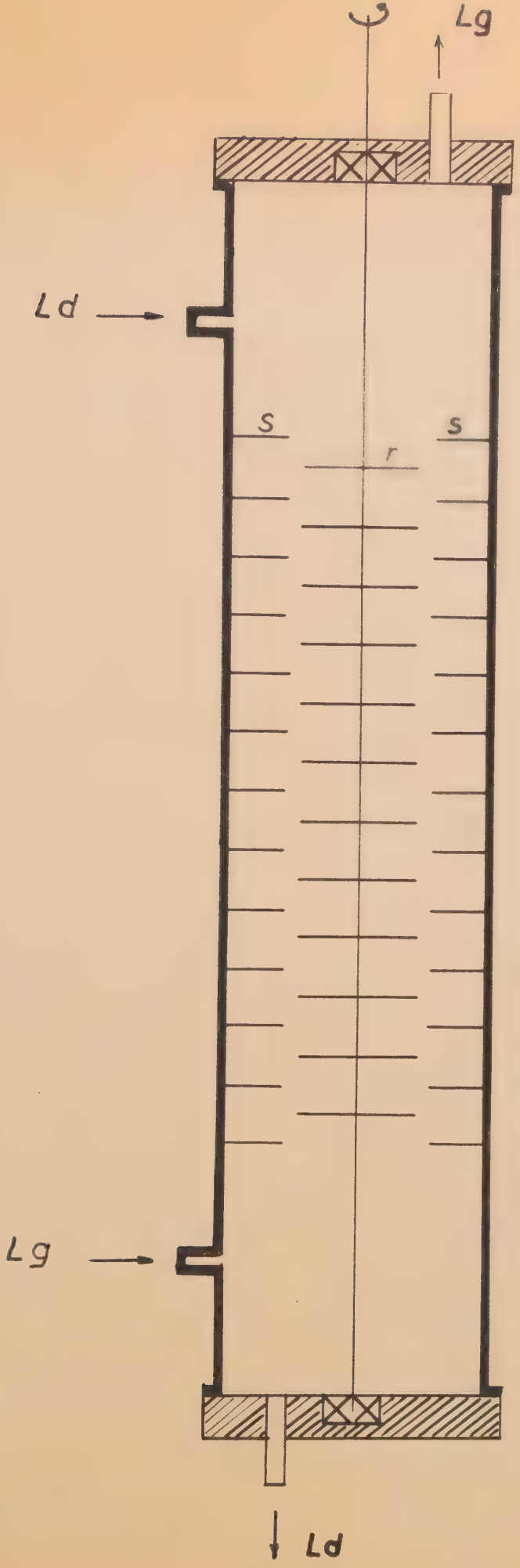
Deux orifices latéraux situés, l'un, à 100 mm de l'extrémité supérieure, l'autre, à 100 mm de l'extrémité inférieure, servent à introduire le liquide lourd (Ld) en haut de colonne et le liquide léger (Lg) en bas de colonne.

Les extrémités du tube en verre sont obturées par des couvercles en acier inoxydable, à joint étanche. Chacun d'eux est percé d'un orifice de sortie, pour le liquide léger, en haut de colonne, pour le liquide lourd, en bas de colonne.

Un rotor axial pouvant être entraîné à une vitesse de rotation de 60 tours/minute à 1200 tours/minute, porte, entre les deux orifices d'entrée, sur une distance de 1000 mm, des plateaux (r) que des entretoises axiales tubulaires tiennent distants de 20 mm.

Chacun de ces plateaux tourne à mi-écartement entre des couronnes fixes (s) d'un stator qui repose sur le couvercle inférieur.

Fig. 17



L'arbre du rotor a 15 mm de diamètre. Il traverse le couvercle supérieur où il est soutenu par un roulement à billes conique, un bourrage assurant l'étanchéité. Son extrémité inférieure est maintenue par une bague en "téflon" logée dans une cuvette.
Le rotor (arbre axial et plateaux) de même que le stator sont en acier inoxydable.

Cet appareil d'extraction a été conçu en fonction des données de la littérature (54) de façon que la turbulence créée par l'écoulement à contre-courant entre le stator et le rotor permette de réaliser quatre à cinq extractions théoriques.

Nous reproduisons ci-dessous un exemple de données caractéristiques des extractions faites avec cette colonne.

Poids d'oléate de méthyle	1 kg	soit 1,11 litres
Concentration des hydroperoxydes	15 %	
donc poids des hydroperoxydes	0,15 kg	

Pour respecter le rapport pondéral $\frac{\text{hexane-normal}}{\text{matière grasse}} = 2$, il faut 2 kg d'hexane-normal soit 3,03 litres.

La quantité de méthanol hydraté doit être telle que le mélange matière grasse, hexane-normal, méthanol hydraté ait la composition fixée par les coordonnées du point M sur le diagramme de Jänecke (fig. 16).
On trouve ainsi qu'il faut 1,8 kg soit 2,05 litres de méthanol contenant 12 ml eau/80 ml de méthanol.

Avant l'extraction,

le liquide léger comprenant la matière grasse et l'hexane-normal a un volume de 1,11 litres + 3,03 litres = 4,14 litres tandis que le liquide lourd - c'est-à-dire le méthanol hydraté - a un volume de 2,05 litres.

On fixe la durée de l'extraction à 2 heures.

Le débit d'entrée du liquide léger est ainsi de 2,07 l/h et celui du liquide lourd de 1,03 l/h.

Vitesse de rotation du rotor : 500-600 tours/minute.

On recueille

un raffinat de 4 litres environ

un extrait de 2,2 litres environ.

Cet extrait contient 0,15 à 0,20 kg d'hydroperoxydes dont la concentration minimum est de 75 %.

Les chiffres relatifs aux débits de liquide et à la vitesse de rotation du rotor ne sont pas ceux qui permettent d'obtenir l'extrait le plus concentré en hydroperoxydes. Pour atteindre les valeurs optimales, il faut entreprendre une étude systématique des influences des débits et des vitesses de rotation.

Dans notre cas, nous n'avons donné que des résultats observés en utilisant, d'une part, une vitesse de rotation choisie au hasard parmi celles qui semblaient créer une bonne turbulence - l'appréciation étant faite à l'oeil - et, d'autre part, une gamme très limitée de débits, les quantités à extraire étant sensiblement les mêmes pour chacune des extractions et le temps fixé arbitrairement à deux heures environ.

7. Conclusions de l'extraction en continu.

Les hypothèses simplificatrices qui ramènent l'extraction des hydroperoxydes à un transfert entre trois constituants au lieu de cinq, se sont révélées fructueuses.

Les étapes des extractions théoriques à contre-courant peuvent être facilement marquées sur le diagramme de Jänecke.

Dans nos conditions de travail, il faut cinq extractions théoriques pour obtenir des hydroperoxydes dont la concentration dépasse 85 %, à partir d'un produit contenant 15 % d'hydroperoxydes.

En extraction à contre-courant, la quantité de solvants nécessaires représente 25 % seulement de celle utilisée en extraction discontinue.

L'extraction à contre-courant s'effectue dans un appareil à plateaux rotatifs du type de la colonne de Scheibel.

Chapitre IV

CONCLUSIONS DE LA DEUXIEME PARTIE.

L'extraction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle par le méthanol hydraté et l'hexane-normal a donné les meilleurs résultats. Nous avons recherché le rôle des principaux facteurs - spécialement celui de la quantité d'eau dans le méthanol, - qui influencent la concentration et le poids de l'extrait.

Pour réduire les quantités de solvants et le travail manuel des extractions en ampoule à décanter, nous préconisons l' extraction continue, à contre-courant, dans une colonne à plateaux rotatifs.

Le nombre d'extractions théoriques et les quantités de solvants ont été déduits - moyennant des hypothèses simplificatrices - par des calculs propres aux techniques de l'extraction liquide - liquide.

TROISIEME PARTIE.

QUELQUES REACTIONS DES HYDROPEROXYDES.

PLAN DETAILLE.

Sommaire.

Chapitre I. La réduction des hydroperoxydes.

1. Introduction et présentation des méthodes classiques.
2. Réduction par le chlorure stanneux en phase homogène.
   a) Choix du solvant
   b) Détermination des quantités de chlorure stanneux
   c) Mode opératoire
   d) Influence des températures sur la réaction
   e) Composition du produit de réduction
3. Conclusions.

Chapitre II. L'action des alcalis sur les hydroperoxydes de l'oléate de méthyle.

1. Observations expérimentales et premiers essais d'analyse des produits de réaction.
2. La réaction des hydroperoxydes en présence d'alcalis
   a) mode opératoire
   b) essais d'identification des principaux produits de la réaction, par spectrophotométrie et chromatographie en phase gazeuse.
   c) essais de séparation et d'identification des produits de la réaction, par chromatographie sur colonne et en couche mince.
3. Conclusions.

Chapitre III. Conclusions de la troisième partie.

S O M M A I R E .

Dans la troisième partie de ce travail, nous présentons les résultats de nos essais dans le domaine des propriétés chimiques des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle.

Nous avons d'abord envisagé la réduction des hydroperoxydes par un métal bivalent, en milieu homogène, de façon à ouvrir une nouvelle voie à la formation d'acides-alcools à longue chaîne hydrocarbonée, insaturée, du type de l'acide ricinoléique.

Ensuite, nous montrerons, à partir d'une constatation expérimentale, que les hydroperoxydes se détruisent en présence d'alcalis même peu concentrés.
A côté d'un phénomène de coupure des chaînes oléiques, assez peu prononcée, il se déroule une réaction importante qui semble transformer l'hydroperoxyde de l'oléate de méthyle en hydroxyoctadecenoate de méthyle, le groupement hydroxyle étant situé en α de la liaison éthylénique.

Chapitre I.

LA REDUCTION DES HYDROPEROXYDES.

1. Introduction et présentation des méthodes classiques.

Depuis longtemps, on a observé la réduction des hydroperoxydes, le plus souvent, par l'oxydation simultanée des réducteurs mis en présence, rarement, par l'étude du mécanisme fondamental des réactions ou l'analyse des produits de réduction des hydroperoxydes.

La réduction peut être provoquée par une réaction électrochimique - c'est le cas de la polarographie (55, 56, 57) où il y a échange d'électrons au niveau d'une électrode - ou par une réaction chimique en formant un système oxydo-réducteur (58).

Dans ce dernier cas, le réducteur peut être un anion - iodure (45, 59), sulfite (45), bisulfite (45, 60), ou un cation, ion ferreux (61) ou stanneux (45, 62).

Enfin, l'hydrogène peut servir de réducteur mais il faut catalyser la réaction et respecter l'insaturation de la chaîne oléique. Cette réduction a lieu grâce au catalyseur de Lindlar (63), composé d'un catalyseur palladium - carbonate de calcium à 5 % de palladium, désactivé par chauffage à 95°C avec une solution à 5 % d'acétate de plomb.

Selon Davies (64), la réduction des hydroperoxydes par les sulfites et l'ion ferreux ne donne pas toujours lieu à la formation d'alcools. Ces réactions d'oxydo-réduction sont complexes. Elles peuvent amorcer des réactions en chaîne, avec l'ion ferreux, et, dans le cas de la réduction avec les sulfites ou l'iodure, Privett (45) a montré que la réaction restait incomplète.

Par contre, Privett (45) de même que Ricciuti et ses collaborateurs (62) ont observé que le chlorure stanneux réduisait quantitativement l'hydroperoxyde en son alcool correspondant.

Dans un travail plus récent, Privett (12) a comparé la réduction au chlorure stanneux et celle au catalyseur de Lindlar. Ces deux méthodes donnent des résultats identiques. Toutefois, Privett a préféré utiliser la réduction au catalyseur de Lindlar parce que la réaction se déroule en phase homogène dans l'éther éthylique.
Pour obtenir les produits de réduction, il suffit d'éliminer le catalyseur par filtration puis d'évaporer l'éther éthylique.
C'est un avantage incontestable vis-à-vis de la réduction par le chlorure stanneux qui, selon les données de la littérature (65), s'effectue en phase hétérogène : matière grasse - acide acétique - chlorure stanneux - eau.

Cependant nous reprochons à la deuxième méthode la préparation et l'emploi du catalyseur de Lindlar qui sont délicats.

Il nous a semblé utile de réaliser, en phase homogène, la réduction par le chlorure stanneux. La réaction doit provoquer la formation quantitative - on l'a vu ci-dessus - des α hydroxyoctadecenoates de méthyle correspondant aux hydroperoxydes de l'oléate de méthyle.

2. Réduction au chlorure stanneux en phase homogène.

a) Choix du solvant.

Les auteurs (65) préconisent de solubiliser la matière grasse dans l'acide acétique et d'apporter le chlorure stanneux en solution aqueuse.

Au cours de nos premiers essais, nous avons dissout le chlorure stanneux dans du méthanol, la matière grasse étant mise en solution dans l'acide acétique.

Nous avons obtenu une réduction complète des hydropéroxydes.

Mais nous avons constaté par la suite que l'acide acétique n'était pas indispensable. Si, en phase aqueuse, les réductions par le chlorure stanneux se font en milieu acide chlorhydrique normal, vers pH = 1 (58, 66), il apparait ici, en solvant non aqueux, que les hydroperoxydes sont réduits par le chlorure stanneux en l'absence d'"acide".

Enfin, des essais comparatifs dont nous publions les résultats, ci-dessous, ont montré que cette réaction pouvait aussi avoir lieu dans l'éthanol et l'iso-propanol.

Indice de peroxydes avant réduction	5460 soit 89,5 % en hydroperoxydes
Indices de peroxydes après réduction	
- dans le méthanol	30 soit 0,49 % en hydroperoxydes
- dans l'éthanol	35 soit 0,57 % en hydroperoxydes
- dans l'iso-propanol	24 soit 0,39 % en hydroperoxydes.

Dans l'alcool isobutylique et dans l'alcool butylique tertiaire, la solubilité du chlorure stanneux est trop faible pour que l'on puisse utiliser facilement ces solvants.

Nous proposons l'emploi de l'iso-propanol pour dissoudre le chlorure stanneux et la matière grasse.
Parmi les alcools les plus adéquats, l'iso-propanol a la température d'ébullition la plus élevée. Il est ainsi le moins facilement évaporé lors des échauffements qui peuvent se produire au cours de la réduction qui est une réaction exothermique. Mais l'avantage le plus sensible apparait au moment de la récupération des produits de la réduction. Pour provoquer la démixion de la matière grasse et de la phase alcoolique, il faut ajouter moins d'eau en présence d'iso-propanol qu'en présence d'éthanol ou de méthanol et le risque de former une émulsion et de précipiter des sels d'étain est nettement moindre.

b) Détermination de la quantité de réducteur en fonction de l'indice de peroxydes.

Si l'indice de peroxydes (I_p) de la matière grasse a réduire est exprimé en milliéquivalents par kilogramme de matière grasse,

Ip . 10^{-6} est le nombre d'équivalents par gramme de matière grasse

Il y a ainsi

P. Ip . 10^{-6} équivalents peroxydiques dans P grammes de matière grasse.

On utilise le chlorure stanneux cristallisé répondant à la formule $SnCl_2$. 2 H_2O dont le poids moléculaire est de 225,6 g, arrondi à 226 g pour les calculs qui nous intéressent.

Chaque molécule de chlorure stanneux représente deux équivalents dans le système oxydo-réducteur hydroperoxyde -chlorure stanneux.

Un équivalent de chlorure stanneux cristallisé pèse donc 113 g et pour réduire P grammes de matière grasse à indice de peroxydes Ip exprimé en milliéquivalents par kilogramme de matière grasse, il faut

P.Ip. 10^{-6}. 113 g de $SnCl_2$. 2 H_2O

Pour que la réduction soit complète il faut un excès de réducteur compris entre 50 % et 100 %.
Par conséquent, il faut une quantité de chlorure stanneux cristallisé avec 2 molécules d'eau, comprise entre

$$1.5.\ Ip\ .\ P.\ 10^{-6}.\ 113\ g = 170\ Ip\ P.\ 10^{-6}\ g \qquad (1)$$

et $$2.\ Ip.\ P\ .\ 10^{-6}\ \ 113\ g\ \ = 226\ Ip\ P.\ 10^{-6}\ g \qquad (2)$$

pour réduire P grammes de matière grasse dont l'indice de peroxydes, exprimé en milliéquivalents par kilogramme de matière grasse, est Ip.

c) Mode opératoire de la réduction en phase homogène.

Le mode opératoire de la réduction des hydroperoxydes par le chlorure stanneux, en phase homogène, se présente de la façon suivante :

- Peser la matière grasse dont on connait l'indice de peroxydes.
- Peser la quantité de chlorure stanneux nécessaire, en fonction des formules (1) et (2)
- Dissoudre le chlorure stanneux dans une quantité minimum d'isopropanol.

- Ajouter, peu à peu, la matière grasse à la solution de chlorure stanneux ; agiter de façon à éviter les échauffements trop conséquents.
- Passer le mélange en ampoule à décanter.
- Ajouter de l'éther de pétrole.
- Ajouter de l'eau, peu à peu, jusqu'à démixion de la matière grasse.
- Eliminer la phase aqueuse.
- Laver et neutraliser la phase éther de pétrole supérieure qui contient la matière grasse réduite.
- Sécher cette phase
- Evaporer l'éther de pétrole.

d) Influence de la température sur la réaction.

Des réductions d'hydroperoxydes d'oléate de méthyle ont été effectuées à différentes températures.

La réaction est instantanée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Indice de peroxydes avant réduction	5460 soit 89,5 % en hydroperoxydes
Indice de peroxydes après réduction	
à 0°C	25 soit 0,41 % en hydroperoxydes
à 20°C	16 soit 0,26 % en hydroperoxydes
à 50°C	20 soit 0,33 % en hydroperoxydes

Ces résultats indiquent que la température a peu d'influence sur cette réaction d'oxydo-réduction.

e) Composition du produit de réduction des hydroperoxydes.

Les auteurs ont prouvé de façon irréfutable que les hydroperoxydes de l'acide oléique sont réduits quantitativement en acides-alcools par le chlorure stanneux en phase hétérogène, l'insaturation de la chaîne oléique étant respectée.

Nous avons voulu contrôler le rendement de la réaction en phase homogène telle que nous la préconisons.

Voici les résultats.

Avant réduction :

Indice de peroxydes 5460 soit 89,5 % en hydroperoxydes

Après réduction :

Indice de peroxydes 28 soit 0,46 % en hydroperoxydes

Indice d'hydroxyle 157.

Quant à la transformation de la fonction hydroperoxyde en alcool, elle est complète.

En effet, le produit soumis à l'oxydation contient 5460 milliéquivalents peroxydiques par kilogramme de matière grasse.

Or 2 équivalents correspondent à une mole d'hydroperoxydé.

Il y a donc $\frac{5460}{2}$ = 2730 millimoles d'hydroperoxydes par kilogramme de matière grasse ou 2,73 millimoles par gramme.

Si elles se transforment en molécules d'alcool, elles réagissent avec le même nombre de molécules d'hydroxyde de potassium de poids moléculaire 56,11, lors de la mesure de l'indice d'hydroxyle.

Cet indice aura pour valeur

$$2,73 \times 56,11 = 153$$

Nous avons mesuré : 157.

La quantité d'hydroperoxydes qui n'a pas été réduite est infime.

La différence entre les deux valeurs de l'indice d'hydroxyle peut représenter une erreur inférieure à 2 %.

Nous pouvons être certains que toutes les fonctions hydroperoxydes ont été réduites en fonctions alcooliques.

La réduction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle par le chlorure stanneux, en phase homogène, fournit donc les alcools α insaturés correspondants.

3. Conclusions de la réduction des hydroperoxydes.

La réduction des hydroperoxydes de l'acide oléique par le chlorure stanneux peut être réalisée en milieu homogène.

Le solvant le plus adéquat semble être l'isopropanol.

La transformation des hydroperoxydes de l'acide oléique en acides alcools insaturés correspondants est quantitative.

Chapitre II.

L'ACTION DES ALCALIS SUR LES HYDROPEROXYDES.

1. Observations expérimentales et premiers essais d'analyse des produits de la réaction.

Nous avons remarqué qu'une solution alcoolique d'hydroperoxydes dont la concentration dépassait 10 % - en particulier, la solution éther-alcool employée pour la mesure de l'indice d'acide - jaunit en présence d'hydroxyde de potassium en solution alcoolique peu concentrée (0,1 normal).
Ce jaunissement est accompagné d'une destruction des hydroperoxydes.

En utilisant une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,1 normale on peut noter les résultats suivants, lors de la mesure d'un indice d'acide :

Concentration des hydroperoxydes avant neutralisation	80 %
Concentration des hydroperoxydes après neutralisation	27,2 %

L'indicateur marquant le terme de la neutralisation est la phénolphtaléine. Le virage est d'ailleurs difficile à saisir à cause de la coloration jaune qui se développe au cours de la neutralisation.

Le traitement des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle, par l'hydroxyde de potassium en solution alcoolique 0,5 normale, donne les résultats suivants :

	Essais		
	1	2	3
Concentration des hydroperoxydes avant neutralisation	85 %	63 %	75 %
Concentration des hydroperoxydes après neutralisation	<5 %	2,3 %	<5 %

Ces réactions ont lieu à température ambiante ; elles sont instantanées.

On peut admettre que la destruction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle est totale en présence d'hydroxyde de potassium en solution alcoolique 0,5 normale.

Cette destruction n'est pas due à une élévation de température.

L'emploi de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,5 normale assure non seulement la destruction totale des hydroperoxydes mais il permet, en outre, de saponifier les esters méthyliques.

Si le temps de contact entre ces esters et l'hydroxyde de potassium atteint 12 heures, les résultats de la saponification à température ambiante et de la saponification à chaud pendant 30 minutes, selon la méthode de l'indice de saponification, sont identiques.

La mesure de la quantité d'hydroxyde de potassium 0,5 normal qui a réagi, à température ambiante, avec les esters méthyliques oxydés peut être considérée comme un indice de saponification. Cet indice de saponification mesuré dans le cas des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle contenant plus de 80 % d'hydroperoxydes atteint 230 à 250 contre 190 pour l'oléate de méthyle avant oxydation. (Indice de saponification de l'hydroperoxyde de l'oléate de méthyle calculé : 171)

Il y a donc apparition de fonctions acides lors du traitement des hydroperoxydes par les alcalis.

Pour recouvrer la matière grasse après traitement aux alcalis, nous passons en milieu aqueux acide et nous l'extrayons par un solvant tel que l'hexane.

A ce moment, nous avons remarqué que cette matière grasse est peu soluble dans l'hexane, comme le seraient des diacides ou des acides gras hydroxylés.
L'apparition de diacides pouvait être la cause de l'augmentation de l'indice de saponification.
La présence des acides gras hydroxylés était incontestable.
Nous avons pu la déceler par l'indice d'hydroxyle.

De plus, par un indice d'iode, nous avons constaté que la matière grasse était insaturée, mais un spectre ultra-violet a montré qu'elle ne contenait pas de liaisons conjuguées.

La mesure des fonctions carbonyles a donné un résultat très faible et celle des fonctions époxy un résultat nul.

En se basant sur ces mesures, il était cependant difficile de déterminer quantitativement les produits présents et de construire un modèle de la réaction des hydroperoxydes et des alcalis.
Nous nous trouvions en présence d'un mélange de nombreux constituants

Nous avons essayé d'identifier les principaux termes de la réaction par les techniques chromatographiques et spectrographiques.

2. La réaction des hydroperoxydes en présence d'alcalis.

a) Mode opératoire.

Des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle dont la concentration atteint 85 %, ont été soumis, pendant 12 heures, à 20°C, à l'action de l'hydroxyde de potassium alcoolique 0,5 normal.

Des expériences antérieures ont montré qu'une mole d'hydroperoxyde consommait environ 1,5 moles d'hydroxyde de potassium ; en outre, on prévoit un excès de 100 % d'hydroxyde de potassium.

b) Essais d'identification des principaux produits de la réaction, par spectrophotométrie et chromatographie en phase gazeuse.

Les spectres infra-rouge (fig.18) et ultra-violet du produit de la réaction montrent la présence de groupements hydroxylés (hydroxyle secondaire) et de liaisons éthyléniques non conjuguées.

Ces conclusions rejoignent celles établies par les méthodes d'analyse chimique dont nous avons parlé plus haut.

La chromatographie en phase gazeuse du produit de la réaction, est effectuée dans les conditions suivantes :

Phase stationnaire polyester : succinate de diéthylène glycol, 20 % en poids sur chromosorb W, lavé à l'acide, 60/80 mesh

Colonne : 3 m x 4 mm

Température : 193°C

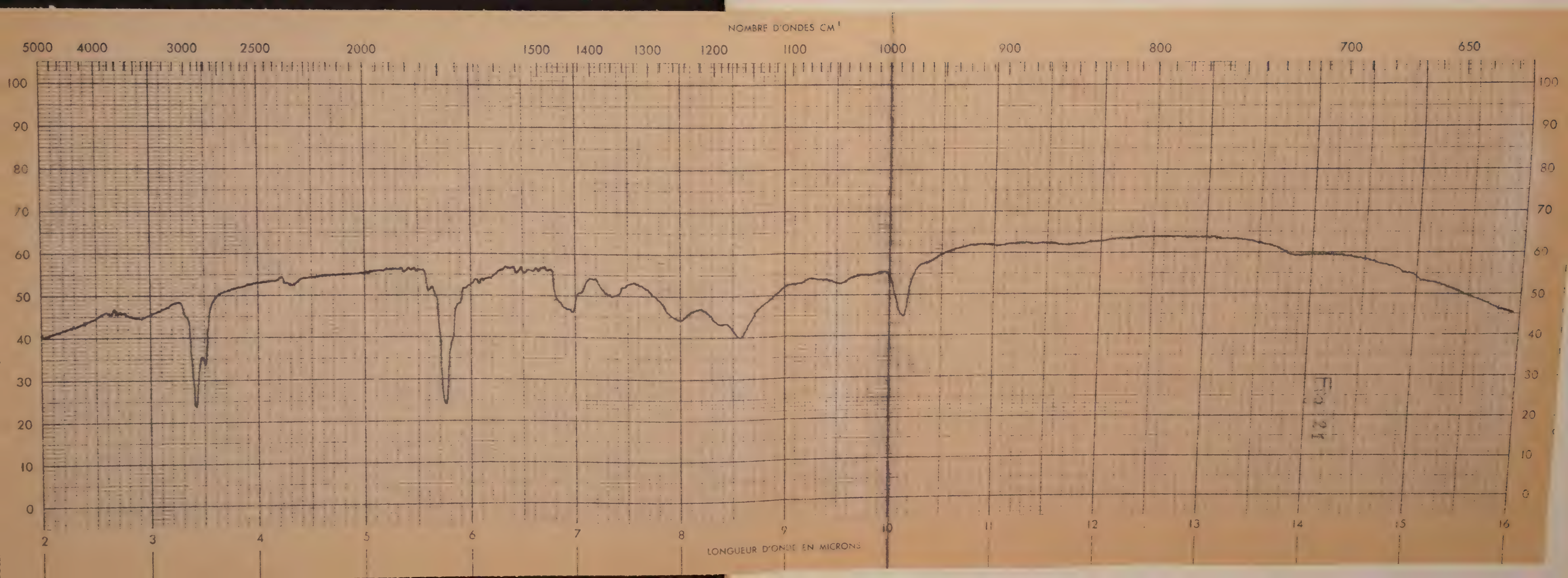
Gaz vecteur : hydrogène 2 l/heure ; pression 0,35 kg/cm2

Détecteur : catharomètre.

Quantité d'échantillon introduite : 2 μ litres.

révèle (fig. 19) qu'il s'agit d'un mélange de nombreux composés.

Dans ce mélange on identifie aisément les esters méthyliques des acides gras, saturés, normaux, à 14,16 et 18 atomes de carbone, de même que l'oléate de méthyle qui n'a pas été oxydé.


NOMBRE D'ONDES CM⁻¹
5000 4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 650
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
LONGUEUR D'ONDE EN MICRONS
Fig 22

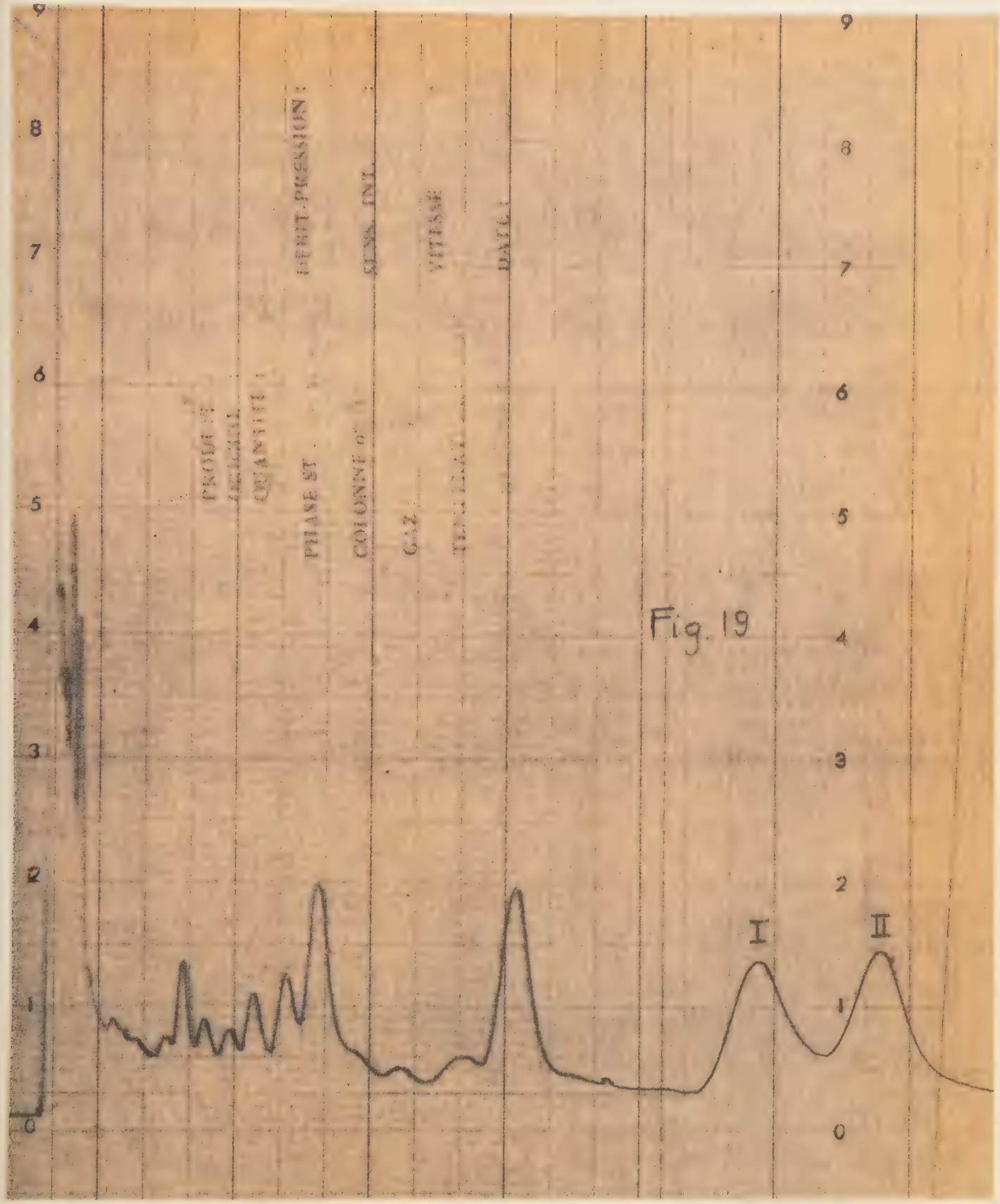


Fig. 19

Parmi les autres pics qui représentent les produits de la réaction on peut distinguer :

1°) un ensemble de pics qui apparaissent avant celui de l'ester méthylique de l'acide myristique.

Une chromatographie en phase gazeuse réalisée à température favorable pour séparer les esters méthyliques d'acides gras à chaînes courtes- environ 160°C - a montré que ces premiers pics, peu différenciés sur le chromatogramme général (figure 19), correspondaient, dans la plupart des cas, aux esters méthyliques des termes successifs de la série des acides gras ayant moins de 14 atomes de carbone.

Nous avons pu estimer qu'ils représentaient 5 % du mélange complet.

2°) quelques pics situés entre ceux du myristate et du palmitate de méthyle.

Ils n'ont pas été identifiés.

Il s'agit de composés ne représentant pas plus de 5 % du mélange.

3°) un pic assez important situé immédiatement au-delà du palmitate de méthyle.

Par chromatographie gazeuse, nous l'avons identifié comme le diester méthylique de l'acide azélaïque.

Proportion dans le mélange : 15 %.

4°) Deux pics, I et II, numérotés dans l'ordre d'apparition sur le chromatogramme, importants, situés au-delà de l'oléate de méthyle.

Chacun d'eux représente 30 % du mélange.

Ce sont les composés les plus importants qui résultent de l'action des alcalis sur les hydroperoxydes de l'oléate de méthyle.

Leur identification que nous allons discuter ci-dessous, est difficile.

α) Identification du corps correspondant au pic I.

C'est l'ester méthylique d'un acide gras qui ne se situe, sur le chromatogramme,

- ni à l'emplacement des acides linoléique et linolénique
- ni à celui de l'acide saturé à 20 atomes de carbone.
  Il apparait avant cet acide.
  Ce n'est donc pas, dans la série des acides gras saturés, un terme supérieur ayant plus de 18 atomes de carbone.
- ni à celui de l'acide hydroxystéarique
  Il apparait avant cet acide
  Ce n'est donc ni l'acide hydroxystéarique, ni l'acide ricinoléique.
- ni à celui de l'acide cétooctadécanoïque
  Il apparait avant ce composé.

Bien que l'appareil de chromatographie que nous utilisions ne fût pas destiné à des fins préparatives, nous avons cependant pu recueillir une petite quantité du corps I à sa sortie de la colonne et, par spectrophotométrie infra-rouge de cet échantillon (figure 20), nous retrouvons deux conclusions établies par le spectre infra-rouge du produit avant la chromatographie gazeuse : il s'agit d'un ester

- méthylique
- hydroxylé (hydroxyle secondaire)

mais ici, après la chromatographie gazeuse, il apparaît un fait nouveau, le corps I a un système de liaisons cis-trans conjuguées et la bande des fonctions hydroxyles est moins marquée.

β) Identification du corps correspondant au pic II.

C'est l'ester méthylique d'un acide gras qui ne se situe, sur le chromatogramme,

- ni à l'emplacement des acides linoléique et linolénique
- ni à celui de l'acide saturé à 20 atomes de carbone
  Il apparait au-delà de cet acide
- ni à celui de l'acide saturé à 22 atomes de carbone
  Il apparait avant cet acide
  Ce n'est donc pas, dans la série des acides gras saturés un terme supérieur ayant plus de 20 atomes de carbone

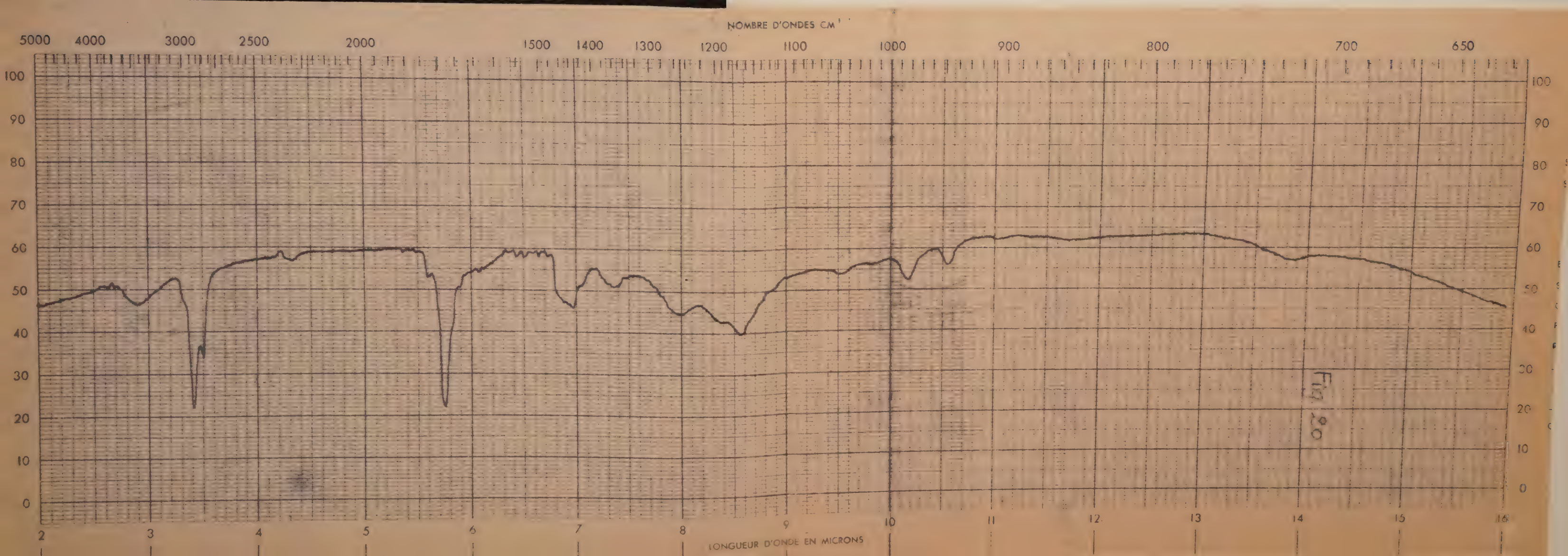

NOMBRE D'ONDES CM⁻¹
5000 4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 650
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
LONGUEUR D'ONDE EN MICRONS

Fig 80

- ni à celui de l'acide hydroxystéarique

  Il apparaît avant cet acide

  Ce n'est donc ni l'acide hydroxystéarique, ni l'acide ricinoléique

- ni à celui de l'acide cétooctadécanoïque

  Il apparaît avant ce composé.

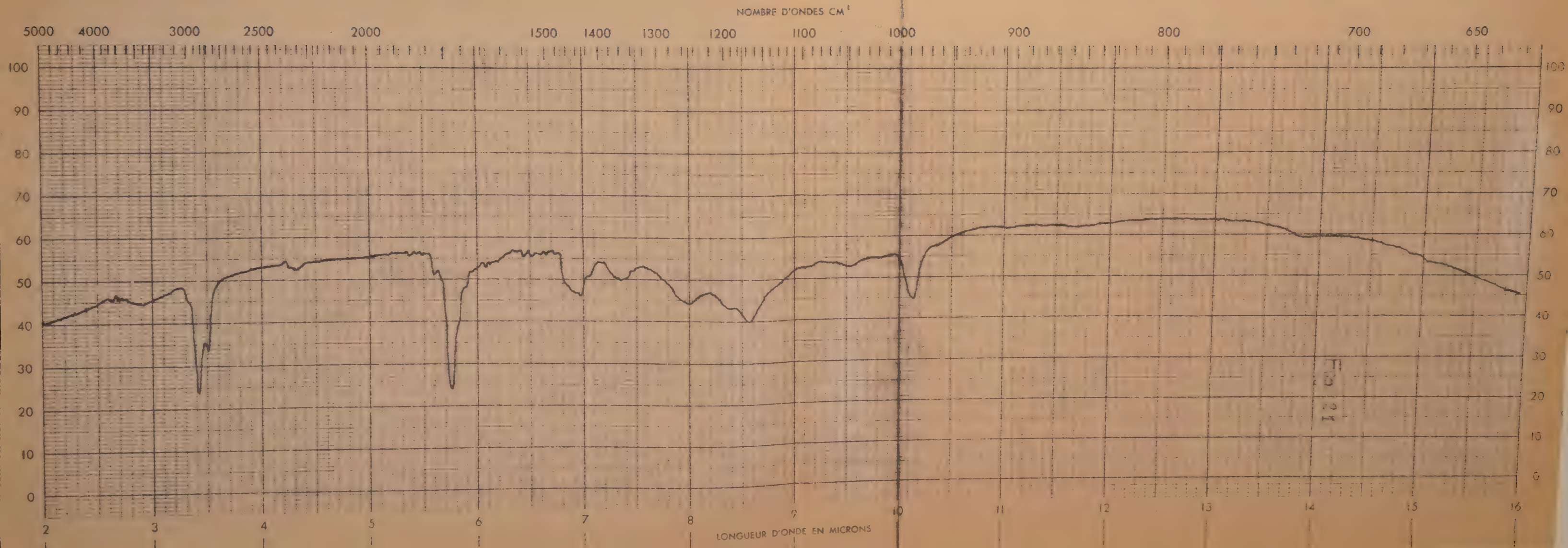
Le spectre infra-rouge de ce corps II, recueilli comme le corps I (figure 21) montre qu'il s'agit aussi d'un ester

- méthylique
- hydroxylé (hydroxyle secondaire
  moins marqué que pour I)

et le fait nouveau, après la chromatographie gazeuse, est l'apparition d'un système de liaisons trans - trans conjuguées - éventuellement cis-cis-trans conjuguées.

L'identification des constituants I et II n'est possible qu'à la condition d'admettre que les produits de la réaction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle en présence d'alcalis sont des chaines oléiques portant un groupement hydroxyle en α de la liaison éthylénique.

De tels composés se déshydratent par chromatographie en phase gazeuse - c'est Morris et ses collaborateurs (67) qui en ont fait l'étude approfondie - et il apparait un système de doubles liaisons conjuguées qui se forment en quantités égales et qui, décelées séparément lors de la chromatographie en phase gazeuse, peuvent correspondre aux deux pics que nous avons enregistrés.


NOMBRE D'ONDES CM⁻¹
5000
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
650
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
LONGUEUR D'ONDE EN MICRONS

En effet, comme Morris et coll. qui ont chromatographié les produits de réduction des hydroperoxydes, nous obtenons les pics I et II dont les caractéristiques sont les suivantes :

PIC I

Nombre équivalent d'atomes de carbone 19,4 - 19,8

selon Morris 19,7 - 19,8

Comme Morris nous trouvons un système de liaisons cis-trans conjuguées.

PIC II

Nombre équivalent d'atomes de carbone 20,4

selon Morris 20,5

Comme Morris nous trouvons un système de liaisons trans-trans conjuguées.

Remarque :

Les composés correspondant aux pics I et II possèdent encore des groupements hydroxyles.

Dans le cas du pic II, où leur présence est moins marquée, la localisation des bandes trans-trans conjuguées correspond aussi à celle des bandes cis-cis-trans conjuguées.
Dès lors, on peut émettre l'hypothèse que le produit de décomposition des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle porte deux groupements hydroxyles symétriques, en α de la liaison éthylénique.

La déshydratation complète d'un tel composé conduirait à la formation d'un système à trois doubles liaisons conjuguées - éventuellement cis-cis-trans, par un mécanisme analogue à celui observé par Morris.

Dans notre cas, la chromatographie en phase gazeuse n' aurait pas déshydraté complètement ni le produit I, ni le produit II ; mais le produit II se trouverait à un stade de déshydratation plus poussé.

Cette hypothèse semble cependant peu probable car le nombre équivalent d'atomes de carbone trouvé pour ce corps II correspond à celui déterminé par les auteurs, pour un composé qui ne possède que deux liaisons éthyléniques.
Notre composé, s'il avait trois liaisons éthyléniques, devrait avoir un nombre équivalent d'atomes de carbone plus élevé.

L'hypothèse fondamentale qui explique l'apparition des phénomènes dont nous venons de parler consiste donc à admettre la transformation - sous l'influence des alcalis - de la fonction hydroperoxyde - OOH, située en α de la liaison éthylénique, en fonction hydroxyle - OH, située au même endroit de la chaine oléique. Les résultats que nous avons obtenus, semblent confirmer cet opinion.

Nous avons tenté d'apporter une preuve irréfutable.

Nous avons hydrogéné le produit de la réaction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle en présence d'alcalis. L'insaturation ayant disparu, les produits possédant un groupement hydroxyle en α des liaisons éthyléniques ne doivent plus subir de déshydratation lors de la chromatographie en phase gazeuse, et les pics I et II doivent disparaître en laissant un pic unique.

L'hydrogénation a eu lieu dans le méthanol, l'hexane-normal et l'acide acétique, en présence de Palladium sur asbeste, suivant la méthode décrite par Paquot (1).

Les conditions de travail étaient les suivantes :

Phase stationnaire polyester : succinate de diéthylène glycol, 20 % en poids sur chromosorb W, lavé à l'acide, 60:80 mesh.

Colonne : 3 m x 4 mm

Température : 198°C.

Gaz vecteur : Hydrogène, 3 l/heure ; pression 0,65 Kg/cm2

Détecteur : catharomètre.

Quantité d'échantillon introduite : 1 μ litre.

Nous publions ci-dessous les chromatogrammes des produits hydrogénés

- dans le méthanol : figure 22
- dans l'acide acétique : figure 23
- dans l'hexane-normal : figure 24

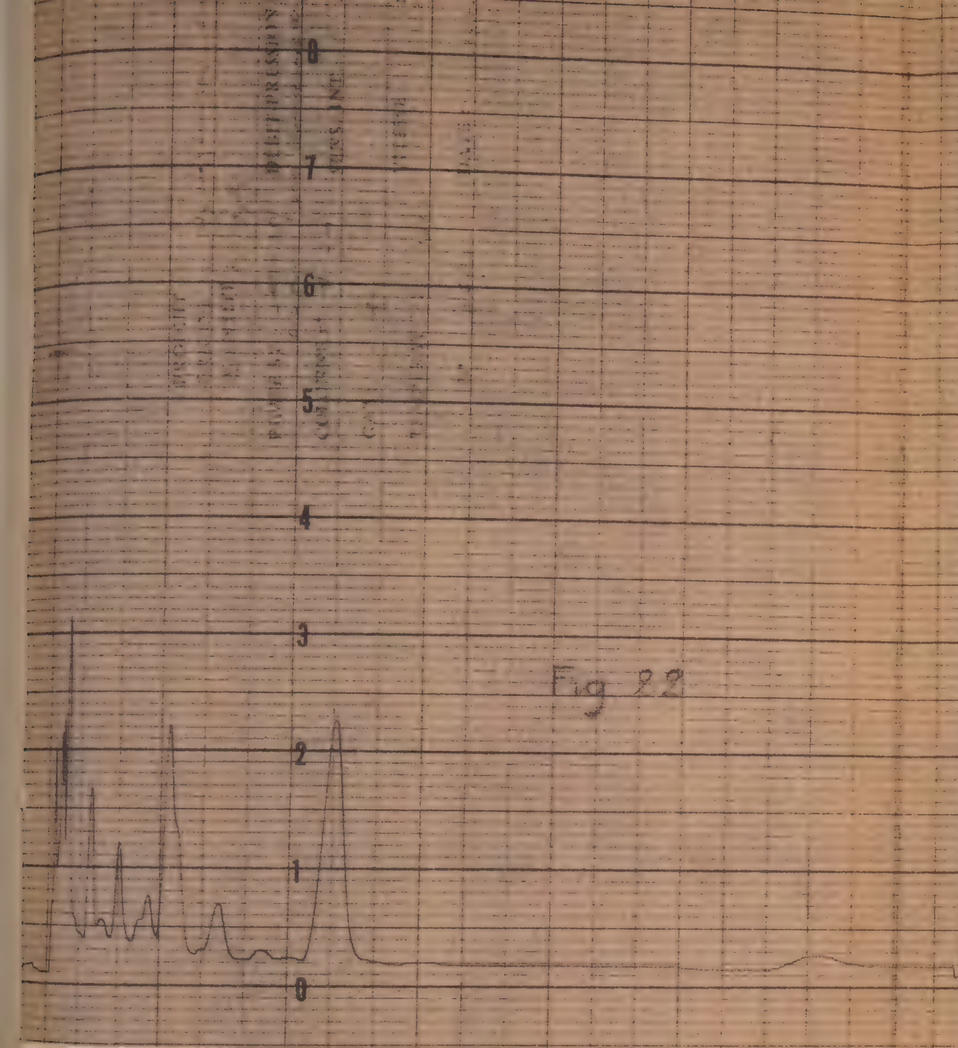


Fig 22

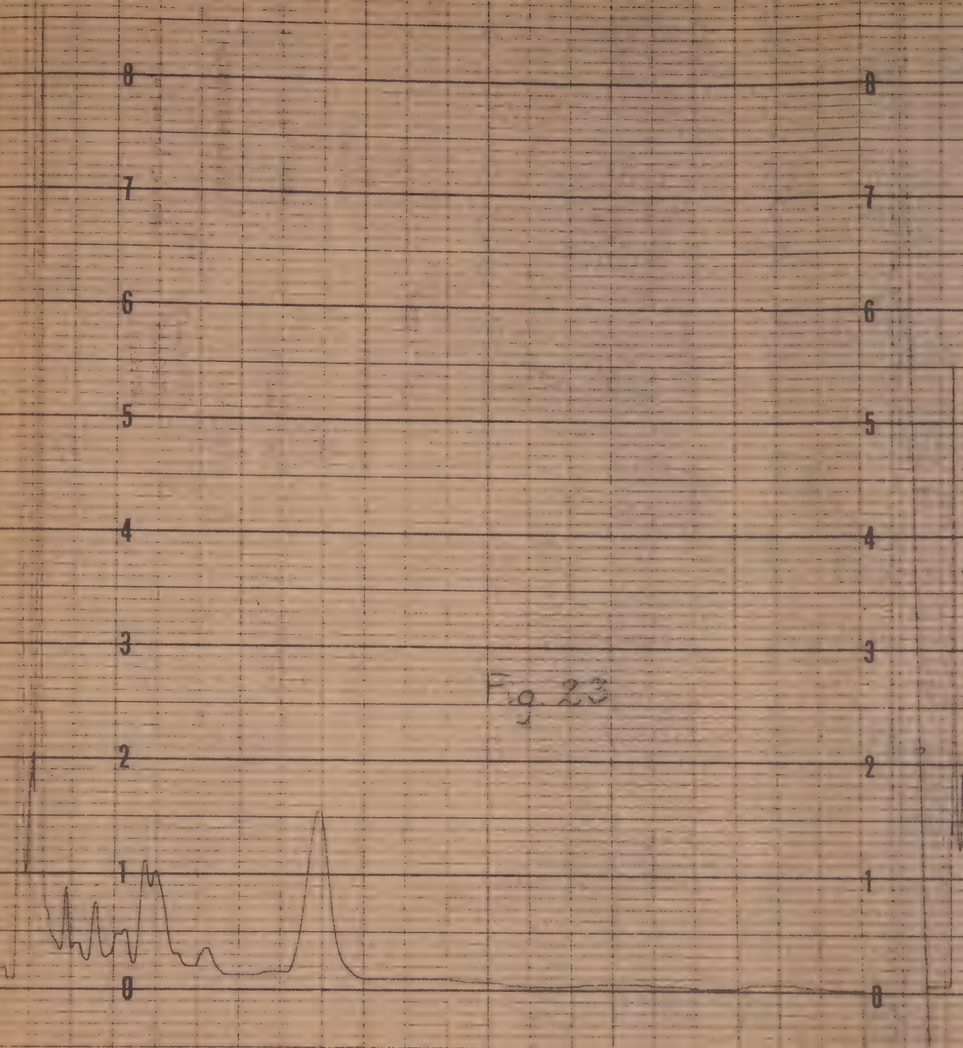


Fig 23

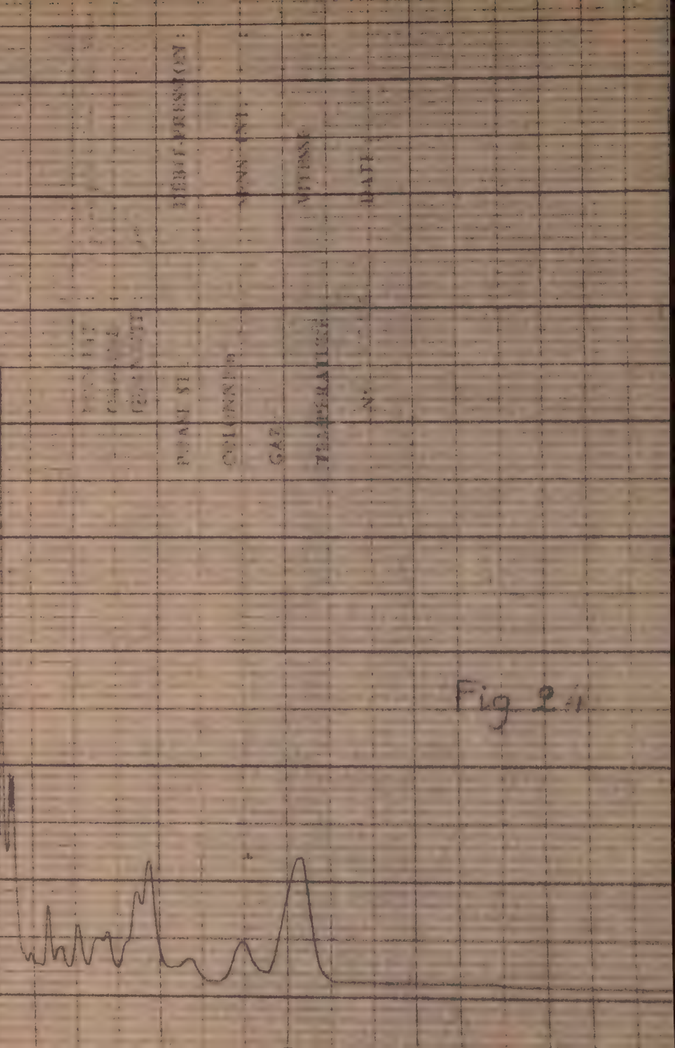


Fig 24

On constate effectivement la disparition des pics I et II et l'apparition d'un pic unique nouveau mais qui ne correspond pas à celui de l'hydroxystéarate de méthyle.

Il se situe nettement avant lui et ne coïncide pas avec la position de l'ester méthylique d'un autre acide gras, ni avec celle d'un acide gras à 18 atomes de carbone, cétonique ou époxy (68).

Le spectre infra-rouge du produit hydrogéné, avant chromatographie en phase gazeuse, est représenté par la figure 25. Ce spectre accuse la disparition des liaisons insaturées et la présence de groupes hydroxyles.

Par contre, le spectre du produit correspondant au pic nouveau, représenté par la figure 26, montre la disparition des groupements hydroxyles sans qu'il apparaisse des liaisons insaturées.

La chromatographie en phase gazeuse altère donc le produit de la réaction des hydroperoxydes tant sous sa forme insaturée héritée de la chaine oléique que sous celle, saturée, résultant d'une hydrogénation.

La transformation de la chaine insaturée peut s'expliquer par la présence d'un groupe hydroxyle en position α de la liaison éthylénique ; celle de la chaine saturée est surprenante. Elle ne semble pas résulter d'une réaction avec le solvant au cours de l'hydrogénation mais il est possible - Horickx (69) a donné un exemple de ces transformations - que le traitement thermique inhérent à la chromatographie en phase gazeuse provoque soit une réaction entre la phase stationnaire et le produit étudié, soit la rup-

ture des longues chaines avec formation éventuelle d'aldéhydes à chaines moyennes, ou encore, des réactions entre le groupe hydroxyle de ces longues chaines et les aldéhydes à courtes chaines qui sont apparus au moment de l'action des alcalis et qui n'ont pas été éliminés du mélange.

L'identification du principal produit de la réaction des hydroperoxydes en présence d'alcalis doit donc se faire à l'abri des traitements thermiques violents, après avoir séparé les chaines courtes et moyennes des chaines longues propres aux hydroperoxydes de l'oléate de méthyle.

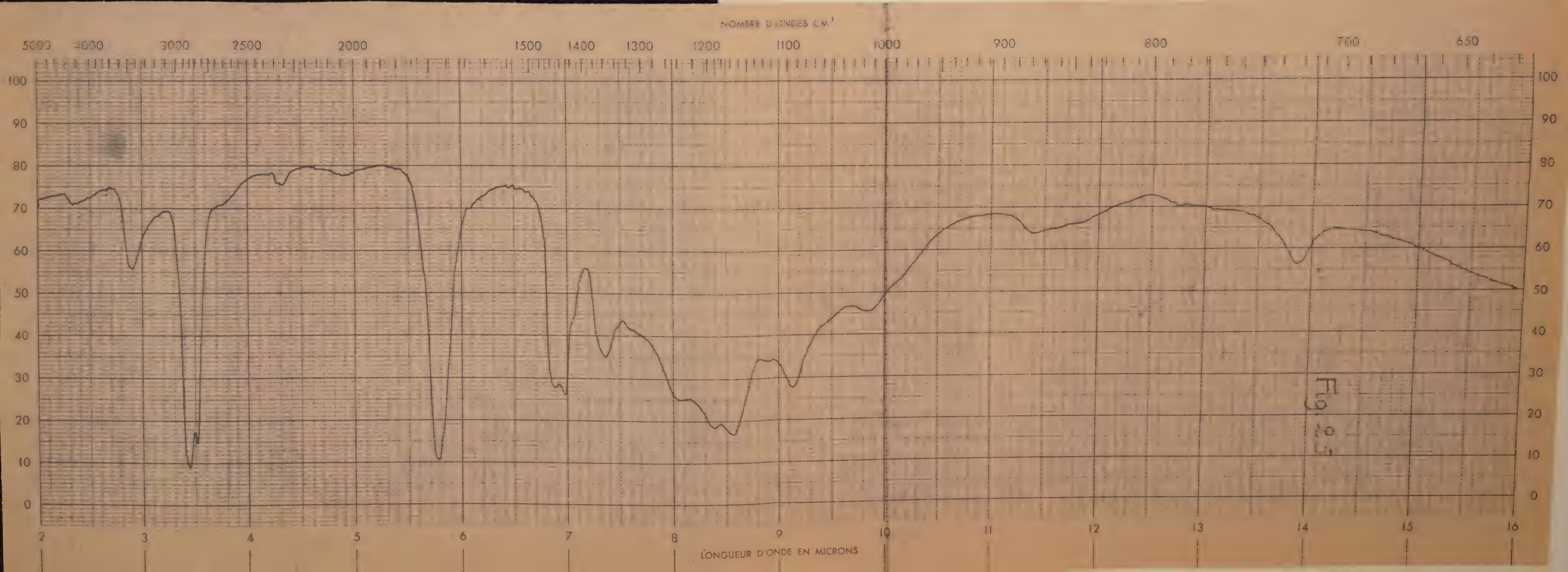

NOMBRE D'ONDES CM⁻¹
5000 4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 650
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
LONGUEUR D'ONDE EN MICRONS

Fig 26

c) Essais de séparation et d'identification des produits de la réaction des hydroperoxydes et des alcalis, par chromatographie sur colonne et en couche mince.

La distillation sous pression réduite et la distillation moléculaire se sont révélées peu efficaces pour séparer des constituants ou des groupes de constituants du produit de la réaction des hydroperoxydes et des alcalis.

Nous croyons qu'il existe une issue : celle offerte par les chromatographies sur colonne et en couche mince.

Des travaux récents ont présenté des méthodes de séparation des acides hydroxylés (70, 71, 72), de cétoacides et lactones (70), d'hydroperoxydes (73, 74) ou de corps qui diffèrent par le nombre de liaisons éthyléniques et par les configuration cis ou trans (75).
Certains auteurs (76) ont aussi montré que la chromatographie en couche mince, technique de séparation extrêmement sélective, peut être employée à des fins micropréparatives.

Des essais prometteurs, inspirés par les méthodes de Sgoutas et Kummerow (72) nous ont démontré qu'il s'amorçait une excellente séparation entre des produits peu polaires et un constituant polaire majoritaire provenant de la réaction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle en présence d'alcalis.

Toutefois l'identification rigoureuse de ces composés, par les méthodes chromatographiques sur colonne et en couche mince, aurait entrainé un long travail.

Guidé par les travaux cités plus haut, nous aurions dû

- rechercher systématiquement les proportions des mélanges de solvants les plus adéquats pour séparer les composés, soit sous leur forme estérifiée, soit sous leur forme acide.
- préparer des substances étalons assez nombreuses.
  En effet, les travaux de Sgoutas (72) et de Vries (75) ont mis en évidence le fait que la chromatographie en couche mince sépare même les isomères géométriques.
  Les hydroperoxydes de l'oléate de méthyle existant sous la forme de quatre isomères de positions voisines d'une liaison éthylénique, il est probable que les produits de la destruction de ces isomères apparaitront en des lieux différents d'une plaque chromatographique en couche mince et ne seront identifiés rigoureusement que si l'on possède une gamme étendue de substances étalons.
- vérifier s'il ne se produisait pas de réaction entre les solvants et les produits à identifier en présence des supports, la silice par exemple.

Cette étude aurait largement dépassé le cadre du présent travail que nous avions consacré, en ordre principal, à l'extraction des hydroperoxydes. Aussi, avons-nous du arrêter ici sans pousser plus loin les recherches dans le domaine des réactions des hydroperoxydes.

3. Conclusions.

Les hydroperoxydes de l'oléate de méthyle, mis en présence d'alcalis même peu concentrés, se détruisent à température ambiante.

Une fraction des hydroperoxydes, la moins importante pondéralement, se décompose en acides gras à chaine courte ou en diacides tel que l'acide azélaïque.
Ces acides apparaissent au cours des saponifications ou de la mesure des indices d'acide de l'oléate de méthyle oxydé et ils provoquent une consommation supplémentaire d'alcalis qui augmente - souvent à l'insu de l'expérimentateur - la valeur acide réelle de la matière grasse oxydée.

L'autre fraction des hydroperoxydes, la principale, se transforme en un corps instable dans les conditions de la chromatographie en phase gazeuse.

Selon les données de la littérature, l'apparition, en quantités égales, de deux corps, l'un ayant un système de liaisons cis-trans conjuguées et l'autre trans-trans conjuguées, de même que la localisation de ces corps sur le chromatogramme, indiquent que le produit instable, existant avant la chromatographie en phase gazeuse, est un alcool secondaire α éthylénique susceptible de se déshydrater par traitement thermique.

En présence d'alcalis, la majorité des fonctions hydroperoxydes semblent ainsi se transformer en fonctions hydroxyles et l'insaturation de la chaine oléique est respectée.

L'hydrogénation n'apporte pas une protection efficace contre l'altération thermique au cours de la chromatographie en phase gazeuse.

Il naît un composé nouveau dont l'identification est délicate.
Il semble issu de réactions de scission ou de réactions de combinaison avec des chaines courtes présentes dans le mélange.

L'identification de la fraction principale doit donc s'effectuer en évitant les traitements thermiques.
La chromatographie sur colonne ou en couche mince permet, sans doute, d'arriver à une purification et un isolement sans altération.

Chapitre III

CONCLUSIONS DE LA DEUXIEME PARTIE.

Nous avons étudié deux types de réaction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle :

a) la réduction

b) le traitement aux alcalis, à température ambiante.

Nous avons montré que la réduction qui conduit à la formation d'un alcool α éthylénique, pouvait avoir lieu en milieu homogène.

Le traitement aux alcalis, à température ambiante, provoque la scission d'une partie des chaînes oléiques tandis que la majorité des hydroperoxydes semble former des alcools α éthyléniques correspondants.
La réaction des hydroperoxydes en présence d'alcalis équivaudrait à une réduction.

CONCLUSIONS GENERALES.

La première partie du travail a été consacrée à l'élaboration de techniques de formation et de dosage des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle.

La formation des hydroperoxydes est due à une oxydation douce, par l'air, de l'oléate de méthyle. On arrête l'oxydation lorsque la concentration en hydroperoxydes atteint 20 % environ. A ce stade, la proportion des produits de décomposition est encore faible mais va commencer à croître rapidement.

Cette concentration est atteinte en quelques heures lorsque la température est de 75°-80°C.

Pour obtenir des hydroperoxydes à concentration élevée, il faut donc procéder à un enrichissement. Nous proposons l'extraction entre deux phases liquides ; c'est l'objet de la deuxième partie de ce travail.

Nous appliquons la même extraction pour éliminer les composés polyéthyléniques gênants, de l'oléate de méthyle.

En observant que les hydroperoxydes des composés polyéthyléniques se forment beaucoup plus vite que ceux de l'oléate de méthyle, nous montrons que l'extraction des peroxydes formés lors de la première oxydation de l'oléate de méthyle, laisse un raffinat débarrassé de chaines poly-insaturées.

La première oxydation de l'oléate de méthyle, suivie d'une extraction des produits formés, constitue, pour nous, un moyen de purification.

Dans le domaine du dosage des hydroperoxydes, nous avons amélioré la méthode colorimétrique au dichloro-2,6-phénol-indophénol qui nous a semblée plus avantageuse lorsque les indices de peroxydes sont nombreux et difficilement prévisibles.

Enfin, nous avons constaté que la méthode de dosage par le tétrachlorure de titane ne peut être appliquée sous la forme présentée par les auteurs.

Dans la deuxième partie, nous discutons les méthodes d'enrichissement des hydroperoxydes et la préparation de quantités importantes d'hydroperoxydes concentrés.

Tout d'abord, nous revoyons les propositions de la littérature puis nous montrons que la paire de solvants, méthanol aqueux-hexane-normal, est la mieux appropriée à l'extraction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle.
Les hydroperoxydes passent dans la phase polaire, méthanol aqueux.

Nous dégageons ensuite les principaux facteurs qui influencent cette extraction ; ce sont : l'eau, la température, les proportions de solvants et la concentration des peroxydes avant l'extraction.

L'étude de l'extraction sous l'aspect d'un transfert de matière entre les trois constituants, l'hexane-normal auquel on associe la matière grasse non oxydée, le méthanol aqueux et les hydroperoxydes, a permis l'emploi du diagramme de Jänecke et a facilité la détermination du nombre d'extractionset les quantités de

solvants nécessaires pour obtenir, d'un oléate de méthyle oxydé, qualitativement et quantitativement défini, un extrait, ici, des hydroperoxydes, et un raffinat aux caractéristiques de composition imposées.

Pour réduire les quantités de solvants et le travail manuel des extractions en ampoules à décanter, nous préconisons l'extraction continue, à contre courant, dans une colonne à plateaux rotatifs.

La troisième partie de ce travail est orientée vers les réactions chimiques des hydroperoxydes, en particulier, la réduction et la réaction en présence d'alcalis.

La réduction des hydroperoxydes de l'oléate de méthyle donne lieu à la formation d'un alcool α éthylénique. Nous montrons que la réduction par le chlorure stanneux est possible en milieu homogène.

La réaction en présence d'alcalis, à température ambiante, provoque, en partie, la scission de la chaine oléique mais la transformation de la majorité des molécules d'hydroperoxydes est une réduction des fonctions hydroperoxydes en fonction hydroxyles, l'insaturation étant respectée.

L'identification de l'alcool α éthylénique résultant, est délicate dans le mélange des produits issus de la réaction. La chromatographie en phase gazeuse qui serait très utile, provoque sa déshydratation et, en fait, nous n'avons pu reconnaitre cet alcool que par ses dérivés déshydratés définis dans la littérature.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

1) PAQUOT C., MERCIER J., MATHIEU A., LEFORT D., PERRON R.
Les méthodes analytiques des lipides simples
Centre National de la Recherche scientifique - Paris - 1962.

2) PAQUOT C. Rev. Fermentations et Ind. Alimentaires - Bruxelles (1953), VIII, 72 et 119.

3) SWERN D., SCANLAN J., KNIGHT H.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1948), 25, 193

4) PAQUOT C. - Archiv. Sci. Physiol. (1948), II, 363

5) PRIVETT O., BLANK M. - J. Amer. Oil Chem. Soc. (1962), 39, 465

6) PAQUOT C., MERCIER J. - J. Rech. C.N.R.S. (1953), 113

7) PAQUOT C., MERCIER J. - Rev. franç. Corps gras (1962), 9, 275

8) SWERN D., COLEMAN J., KNIGHT H., RICCIUTI C., WILLITS C., EDDY C.
J. Amer. Chem. Soc. (1953), 75, 3135

9) KHAN N., THOLBERG W., WHEELER D., LUNDBERG W.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1954), 31, 460

10) KNIGHT H., EDDY C., SWERN D.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1951), 28, 188

11) ROSS J., GEBHART A., GERECHT J.
J. Amer. Chem. Soc. (1949), 71, 282

12) PRIVETT O., NICKELL E. - Fette, Seifen Anstrichmittel (1959), 61, 842

13) PAQUOT C. - Archiv. Sci. Physiol. (1948), II, 305

14) KNIGHT H., COLEMAN J., SWERN D.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1951), 28, 498

15) FUGGER J., ZILCH K., CANNON J., DUTTON H.
J. Amer. Chem. Soc. (1951), 73, 2861

16) PRIVETT O., LUNDBERG W., NICKELL C.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1953), 30, 17

17) COLEMAN J., KNIGHT H., SWERN D.
J. Amer. Chem. Soc. (1952), 74, 4886

18) LOURY M., MELLIER M. - Oléagineux (1949), 4, 665

19) GIBSON G. - J. Chem. Soc. London (1948), 2275

20) LOURY M. - Rev. franç. Corps gras (1962), 9, 159

21) LOURY M., LECHARTIER G. - Rev. franç. Corps gras (1962), 9, 133

22) KING G. - J. Chem. Soc. London (1956), 587

23) LOURY M., LECHARTIER G., Rev. franç. Corps gras (1963), 10, 273

24) COLEMAN J., KNIGHT H., SWERN D.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1955), 32, 135

25) BAWN C. - Nature (London) (1953), 171, 1057

26) PRIVETT O. - J. Amer. Oil. Chem. Soc. (1959), 36, 507

27) FRANKEL E., EVANS C., COWAN J.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1960), 37, 418

28) KUMMEROW F., VENKATACHALAM RAMANATHAN, TAKETAMI SAKUSAGI
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1959), 36, 244

29) LOMBARD R., ROMMERT L.
Bull. Soc. Chim. France (1956), 36

30) SLOVER H., DUGAN L. - J. Amer. Oil Chem. Soc. (1960), 37, 635

31) HARTMANN S., GLAVIND J., - Acta Chem. Scand. (1949), 3, 954

32) JANICEK, POKORNY J.
Sbornik Vysoké Skoly Chemicko - technologické v Praze 1959
Oddil Fakulty potravinarské technologie 3

33) SWERN D., COLEMAN J., - J. Amer. Oil Chem. Soc. (1955), 32, 700

34) SUTTON D., - J. Chem. Soc. London (1944), 242

35) FARMER E., DUTTON D., - J. Chem. Soc. London (1943), 119

36) DUGAN Jr., LANDIS P. - J. Amer. Oil Chem. Soc. (1956), 33, 152

37) SKELLON J., - J. Soc. Chem. Ind. (1950), 69, 116

38) SKELLON J., ANDREWS K. - J. Applied Chem. (1945), 5, 245

39) SCHULTZ H., DAY E., SINNHUBER O.
Symposium on foods : Lipids and their oxidation
Ingold K. - Chapitre 5 p. 93
The Avi Publishing Company Inc - Westport, Connecticut 1962

40) SCHULTZ H., DAY E., SINNHUBER O.
Symposium on foods : Lipids and their oxidation
Lundberg W. - Chapitre 2 p. 31
The Avi Publishing Company, Inc.- Westport, Connecticut 1962

41) WOLFF G., WOLFF J.
Méthodes d'analyse et de contrôle industriel des matières grasses. Dunod - Paris - 1953.

42) MEHLENBACHER V.
The analysis of Fats and Oils
The Garrard Press, Publishers - Champaign - Illinois - 1960

43) KAUFMANN H.
Analyse der Fette und Fettprodukte
Springer Verlag - Berlin - 1958

44) PAQUOT C., MERCIER J., Ind. Parfumerie Cosmétique (1957), 12, 330

45) PRIVETT O. - Hormel Institute - Annual Report
(1949 - 1950) p. 12

46) HAUTFENNE A., JACQMAIN D.
Rev. Fermentations et Ind. Alimentaires (Bruxelles)
(1962), XVII, 107

47) DAVIES O. - Statistical Methods in Research and Production
Oliver and Boyd - London - 1958

48) PAQUOT C., MERCIER J. - Rev. franç. Corps gras (1962), 9, 275

49) FURMANEK C., MONIKOWSKI K.
Roczniki Panstw Zahl, Highieny (1953), 4, 447

50) EISENBERG G. - Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed. (1943), 15, 327

51) LONCIN M.
Les opérations unitaires du génie chimique
Dunod - Paris - 1961

52) TREYBAL A. - Liquid extraction
Mac Graw Hill - New York - 1951

53) SCHEIBEL E., KAAR A. - Ind. Eng. Chem. (1950), 42, 1048

54) REMAN G., VAN DE VUSSE J.
Génie chimique (1955), 74, 106

55) LEWIS W., QUACKENBUSCH F., J. Amer. Oil Chem. Soc. (1949), 26, 53

56) LEWIS W., QUACKENBUSCH F., DE VRIES T.
Anal. Chem. (1949), 21, 762

57) WILLITS C., RICCIUTI C., KNIGHT H., SWERN D.
Anal. Chem. (1952), 24, 785

58) CHARLOT G. - Les méthodes de la chimie analytique -
Masson - Paris - 1961

59) LUNDBERG W., CHIPAULT J., HENDRICKSON M.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1949), 26, 109

60) KNIGHT H., SWERN D., J. Amer. Oil Chem. Soc. (1949), 26, 366

61) KOLTHOFF I. - MEDALIA A. - Anal. Chem. (1951), 23, 595

62) RICCIUTI C., COLEMAN J., WILLITS O.
Anal. Chem. (1955), 27, 405

63) LINDLAR H. - Helv. Chem. Acta (1952), 35, 446

64) DAVIES A. - Organic Peroxides - Butterworths - London - 1961

65) BARNARD D., HARGRAVE K., Anal. Chem. Acta (1951), 5, 476

66) CHARLOT G.- Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative
Masson - Paris 1949

67) MORRIS L., HOLMAN R., FONTELL K.
J. Lip. Research (1960), 1, 412

68) LEFORT D., POURCHEZ A., PAQUOT C.
Séparation Immédiate et chromatographie
Publications G.A.M.S. Paris 1962 p. 319

69) HORIKX M. J. Appl. Chem. (1964), 14, 50

70) KAUFMANN H., YOUNG SU KO
Fette, Seifen, Anstrichmittel (1961), 63, 828

71) FRANKEL E., Mc CONNELL D., EVANS C.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1962), 39, 297

72) SGOUTAS D., KUMMEROW F.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1963), 40, 138

73) FRANKEL E., EVANS C., MOSER H., Mc CONNELL D., COWAN J.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1961), 38, 130

74) FRANKEL E., EVANS C., Mc CONNELL D., JONES E.
J. Amer. Oil Chem. Soc. (1961), 38, 134

75) DE VRIES B., JURRIENS G.,
Fette, Seifen, Anstrichmittel (1963), 65, 725

76) HALPAAP H.
Chem. Ing. Techn. (1963), 35, 488

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« Les bases de l'analyse radiochimique. »

Vu et approuvé :

Paris, le 22 décembre 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc. ZAMANSKY

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE